BRARY MAR 26 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 124 · HEFT 8—12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im März 1930

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
K. v. Auwers u. F. Dersch: Über raumisomere Cyclohexanderivate 209

A. Heiduschka und C. Wiesemann: Über die Zusammensetzung des Mandelöls. Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl 240

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
R. Stollé und Fr. Henke-Stark: Über Tetrazolabkömmlinge . . 260

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen
M. Buch: Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden 301

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest
F. Mauthner: Die Synthese des Gluconacetosyringons und des Glucosyringaaldehyds 313
F. Mauthner: Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure. II . . 319

Autorenregister 323

Sachregister 326

Formelregister 334

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Zur ACHEMA VI Frankfurt a. M. 10.-22. Juni 1930 Halle I Stand Nr. 249

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über raumisomere Cyclohexanderivate

Von **K. v. Auwers** und **F. Dersch**

(Eingegangen am 4. Dezember 1929)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, welche Schwierigkeiten sich einer sicheren Bestimmung der Konfiguration einfacher Cyclohexanderivate entgegenstellen. Im besonderen erschien es fraglich, wieweit die Regeln Gültigkeit besitzen, auf denen Skita in seinen umfangreichen Untersuchungen über hydroaromatische Verbindungen die Konfigurationsbestimmung zahlreicher Körper aufgebaut hat. Am gründlichsten ist das Problem für die 6 paarweise raumisomeren Monomethyl-cyclohexanole von Gough, Hunter und Kenyon[2]) behandelt worden; die Erfahrungen dieser Autoren sind uns bei der Fortsetzung der früheren Arbeit von großem Nutzen gewesen.

In erster Linie haben wir uns mit den 1,2-Methylcyclohexanolen beschäftigt.

Darstellung, Derivate und Umwandlungsprodukte

Bei allen Darstellungsweisen dieser Substanzen entstehen regelmäßig Gemische der beiden stereoisomeren Formen, von denen bald die eine, bald die andere überwiegt. Daß sich in Gegenwart von Alkali vorzugsweise die *trans*-Formen methylierter Cyclohexanole bilden, während Säuren die Entstehung der *cis*-Isomeren begünstigen, hat schon vor 30 Jahren Knoevenagel[3]) erkannt, doch betonte er ausdrücklich, daß die von ihm erhaltenen Präparate vermutlich keine völlig einheitlichen chemischen Individuen waren. Skita[4]) dagegen nahm an, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen ausschließlich die eine oder die andere Modifikation gewonnen werden könne. Ein

[1]) Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. der ges. Naturw. zu Marburg 62, 113 (1927); Chem. Zentralbl. **1927**, II, 1562.

[2]) Soc. **128**, 2052 (1926).

[3]) Ann. Chem. **297**, 126 (1897).

[4]) Ann. Chem. **431**, 3 (1923).

Beweis hierfür fehlt jedoch, denn ein solcher würde nur dann erbracht sein, wenn nachgewiesen worden wäre, daß die zur Charakterisierung der verschiedenen Formen benutzten Derivate jeweils aus ihnen allein ohne Beimengung der isomeren Verbindungen entstanden.

Um zu einwandfreien Präparaten zu gelangen, ist es erforderlich, die Carbinole zunächst in feste Derivate zu verwandeln, diese durch Umkrystallisieren zu reinigen und schließlich aus ihnen die Alkohole zurückzugewinnen. Als geeignet für diesen Zweck hat Schmelzer[1]) beim 1,2-Methyl-cyclohexanol das p-Nitrobenzoylderivat und den sauren Phthalsäureester erkannt. Auch die englischen Forscher haben diese beiden Arten von Abkömmlingen zur Reindarstellung der beiden 1,2-Methyl-cyclohexanole benutzt, wobei sie für die Isolierung der *trans*-Form dem Phthalsäureester, für die des Isomeren dem Nitrobenzoat den Vorzug gaben.

Wir haben nach beiden Verfahren gearbeitet und nach beiden gleich gute Präparate erhalten, doch ist auch nach unseren Erfahrungen für die Reingewinnung größerer Mengen des *trans*-Carbinols der Weg über das saure Phthalat mehr zu empfehlen.

Es erhebt sich die Frage, ob bei der Überführung der Carbinole in die genannten Derivate oder bei ihrer Rückgewinnung ganz oder zum Teil ein Konfigurationswechsel stattfinden kann. Denn wenn auch bei der Esterifizierung von Carbonsäuren und der Verseifung ihrer Ester die Reaktion sich in der Regel nicht unmittelbar am asym. Kohlenstoffatom abzuspielen scheint[2]), so ist doch, wie manche Beobachtungen[3]) lehren, die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung nicht ausgeschlossen.[4])

Nach unseren Versuchen ist bei der *trans*-Form des 1,2-Methyl-cyclohexanols nichts von einer solchen zu merken. Behandelt man ein Produkt, das reich an *trans*-Derivat ist, in Gegenwart von Pyridin mit p-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man in guter Ausbeute ein Esterpräparat, das sich

---

[1]) Dissert., Marburg 1922. [2]) Holmberg, Ber. 45, 2997 (1912).
[3]) Vgl. z. B. die Acetylierung des Chinits (s. unten).
[4]) Anmerkung bei der Korrektur. Vgl. zu dieser Frage auch die soeben erschienene Arbeit von Hückel, Ann. Chem. 477, 137 (1930).

leicht auf den konstanten Schmelzpunkt 65°, den auch die englischen Forscher angeben, bringen läßt. Wird das aus dem Ester zurückgewonnene Carbinol erneut mit Nitrobenzoylchlorid behandelt, so schmilzt der entstandene Ester sogleich bei der richtigen Temperatur. Entsprechendes gilt für das bei 124—125° schmelzende saure Phthalat.

Um zu prüfen, ob etwa bei einer Veresterung frei werdender Chlorwasserstoff eine Umlagerung herbeiführen könne, ließen wir auf *trans*-Carbinol, das über das p-Nitrobenzoat gereinigt worden war, Acetylchlorid ohne Zusatz von Pyridin einwirken. Nach der Verseifung des Esters erhielt man ein Carbinolpräparat, das reinen p-Nitrobenzoesäureester vom Schmp. 65° lieferte.

Ebenso wurde aus *trans*-Präparaten regelmäßig das bekannte, von verschiedenen Forschern beschriebene Phenylurethan vom Schmp. 105—106° erhalten.

Alle Beobachtungen von uns sprechen dafür, daß bei der Umsetzung des *trans*-Carbinols mit Säurechloriden und anderen Agentien, durch die das Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt wird, kein Konfigurationswechsel eintritt und ebensowenig bei der Verseifung derartiger Umsetzungsprodukte. Auch aus den Literaturangaben erhält man den gleichen Eindruck.

Weniger klar sind die Verhältnisse bei der *cis*-Form. Wir arbeiteten zunächst mit einem Präparat, das unter genauer Einhaltung der Skitaschen Vorschrift[1]) durch katalytische Hydrierung von 1,2-Methyl-cyclohexanon in saurer Lösung hergestellt worden war. Seiner spez. Zähigkeit nach (s. unten) konnte das Produkt annähernd reines *cis*-Carbinol sein.

Bei der Behandlung mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin entstand eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei etwa 55° konstant wurde, jedoch etwas unscharf blieb. Für reines *cis*-Derivat war dieser Schmelzpunkt zu hoch, denn die englischen Forscher geben für ihn 35—36° an. Auch gab das fragliche Produkt mit reinem *trans*-Nitrobenzoat (65°) keine Depression. Anscheinend lag also dieser Körper in nicht ganz reiner Form vor. Aus den Mutterlaugen eine konstant schmelzende Substanz zu isolieren, gelang nicht.

[1]) A. a. O., S. 17.

Ähnlich verlief ein Versuch zur Darstellung des sauren Phthalsäureesters. Das Rohprodukt bestand zum größeren Teil aus dem *trans*-Derivat (124—125°), das beim Umkrystallisieren leicht rein erhalten wurde; dagegen konnte das offenbar daneben vorhandene Isomere nicht in einwandfreiem Zustande erhalten werden.

Ebenso entstanden bei der Einwirkung von Phenylisocyanat — der Versuch wurde zweimal angestellt — Mischprodukte, aus denen sich unschwer reines *trans*-Phenylurethan (105—106°) herausarbeiten ließ, während aus den Mutterlaugen trotz häufigen Umkrystallisierens keine Substanz von konstantem Schmelzpunkt gewonnen werden konnte. Die leichter löslichen Anteile schmolzen zwischen 70° und 80°.

Für die Erklärung dieser Beobachtungen bieten sich zwei Möglichkeiten: entweder enthielt das für die Versuche verwendete Carbinol trotz seiner Darstellungsweise beträchtliche Mengen des *trans*-Isomeren, oder es war bei den verschiedenen Reaktionen in größerem oder geringerem Umfang Waldensche Umkehrung eingetreten. Nun haben zwar die englischen Forscher in einem nach Skita dargestellten Präparat des *cis*-Carbinols einen Gehalt von nicht weniger als 38% *trans*-Derivat festgestellt. Aber unser Präparat müßte sogar über 50% davon enthalten haben, was nicht nur an sich unwahrscheinlich ist, sondern auch unvereinbar mit seiner geringen spez. Zähigkeit ist. Man wird also zu der Annahme gedrängt, daß das *cis*-Isomere labiler als die *trans*-Form ist und bei Umsetzungen leichter einem Konfigurationswechsel unterliegt.

Um diese Frage genauer zu prüfen, stellten wir reines *cis*-Carbinol nach den Angaben von Gough, Hunter und Kenyon auf dem theoretisch interessanten Weg über das p-Toluolsulfonat der *trans* Form dar und ließen auf dieses Präparat unter den bekannten Bedingungen p-Nitrobenzoylchlorid und Phenylisocyanat einwirken. Das p-Nitrobenzoat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren scharf und konstant bei 52°, also bei etwa der gleichen Temperatur wie die früher gewonnene Probe. Im Gegensatz zu jener gab es aber mit reinem *trans*-Derivat eine Depression, denn der Schmelzpunkt sank auf 35—41° herab. Das Phenylurethan schmolz konstant bei 88°, eine Mischung der *trans*-Verbindung bei 79°.

Ob diese beiden Präparate vollkommen einheitlich waren, ist zweifelhaft. Für das p-Nitrobenzoat des reinen *cis*-Carbinols geben jene Autoren 35—36° an. Es ist möglich, daß das von uns verwendete Methyl-cyclohexanol nicht ganz frei von *trans*-Form war, und der aus ihm gewonnene Ester trotz seines konstanten Schmelzpunktes ein Gemisch der beiden Isomeren war. Ebensogut ist es aber möglich, daß der reine Ester tatsächlich bei 52° schmilzt, und das Präparat der englischen Forscher durch etwas *trans*-Derivat verunreinigt war.

Ähnlich steht es mit dem Phenylurethan. Skita gibt den Schmelzpunkt zu 95° an. Da aber Gough, Hunter und Kenyon fanden, daß ein Urethan aus einem Gemisch von etwa $^2/_3$ *cis*- und $^1/_3$ *trans*-Carbinol bei 94—96° schmolz, war sicherlich auch das Skitasche Präparat entsprechend dem Befund jener Autoren ein Mischprodukt. Die Frage, ob unser konstant bei 88° schmelzendes Urethan oder das der englischen Forscher vom Schmp. 78—80° eine einheitliche Substanz war muß einstweilen offengelassen werden, da dieselben Möglichkeiten wie beim p-Nitrobenzoat bestehen.

Trotz der noch vorhandenen Unsicherheiten läßt sich nicht verkennen, daß zwischen den Ergebnissen der Umsetzungen unserer beiden Präparate von *cis*-Carbinol ein gewisser Gegensatz besteht. Denn aus dem ersten entstanden überwiegend *trans*-Derivate, aus dem zweiten dagegen hauptsächlich *cis*-Verbindungen. Aus unseren Versuchen scheint uns hervorzugehen, daß tatsächlich das *cis*-Carbinol mehr zur Waldenschen Umkehrung neigt als das *trans*-Isomere, daß aber dieser Vorgang durch die An- oder Abwesenheit von *trans*-Carbinol beeinflußt wird. Wenn ein Präparat von *cis*-Carbinol, das eine nicht zu vernachlässigende Menge der *trans*-Verbindung enthält, mit irgendwelchen Agentien behandelt wird, die den Wasserstoff im Hydroxyl durch Radikale ersetzen können, so regt anscheinend die Bildung von *trans*-Derivaten dazu an, daß auch ein gewisser Teil des *cis*-Carbinols bei den Umsetzungen in diese Substanzen übergeht, und zwar scheint diese Wirkung um so stärker zu sein, je größer die Menge des ursprünglich vorhandenen *trans*-Carbinols ist. Es erinnert dies an die Erscheinung, daß manche labilen Pyrazol- und Indazol-derivate in die stabilen Formen übergehen, sobald diese

vorhanden sind; allerdings besteht der Unterschied, daß bei diesen schon Spuren die Umwandlung bewirken.

Um diese Verhältnisse völlig aufzuklären, wäre es erforderlich, größere Mengen des *cis*-Carbinols darzustellen, dieses unter milden Bedingungen in konstant schmelzende Derivate überzuführen, es aus diesen zurückzugewinnen und nunmehr zu prüfen, ob dieses so gewonnene reinste Präparat bei der Rückverwandlung in seine Derivate ausschließlich jene Produkte mit den konstanten Schmelzpunkten liefert. Wir haben diese Versuche leider nicht durchführen können, weil die Skitasche Methode keine brauchbaren Präparate von *cis*-Carbinol liefert, bei dem Verfahren der Engländer aber die Ausbeuten so unbefriedigend sind, daß wir darauf verzichten mußten, uns auf diesem Wege reinstes *cis*-Carbinol in genügender Menge zu verschaffen.

Zusammenfassend läßt sich daher bis jetzt nur sagen, daß beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im *trans*-1,2-Methylcyclohexanol Konfigurationsänderungen nicht beobachtet wurden, solche aber beim *cis*-Isomeren möglich sind, wobei das Maß dieser Umlagerungen von Umständen abhängt, die noch nicht ganz klar erkannt worden sind.

Wenn nach dem Gesagten schon Reaktionen, die nicht unmittelbar am asym. Kohlenstoffatom eingreifen, zu einer Änderung der Konfiguration führen können, so muß natürlich erst recht damit gerechnet werden, wenn das gesamte Hydroxyl des Carbinols ersetzt wird. Ein Beispiel hierfür liegt bereits in der Literatur vor. Als Gutt[1]) und Zelinsky[2]) gleichartige Präparate von *trans*-1,2-Methyl-cyclohexanol in das entsprechende Chlorid und weiter in die Hexahydro-o-toluylsäure verwandelten, erhielt der eine Forscher als Endprodukt die *trans*-Form dieser Säure, der andere dagegen das *cis*-Isomere. Es mußte daher mindestens in einer der beiden Versuchsreihen an einer Stelle eine Waldensche Umkehrung eingetreten sein. Ungeachtet dieser ihm bekannten Tatsache glaubte Skita, der die raumisomeren 1,2-Methyl-cyclohexanole auf dem Wege über das Jodid in die hydrierten Toluylsäuren überführte, diese Reak-

[1]) Ber. **40**, 2064 (1907).
[2]) Ber. **41**, 2680 (1908).

tionsfolge zur Bestimmung der Konfiguration dieser Säuren benutzen zu dürfen. Aus dem *trans*-Carbinol gewann er ausschließlich die feste, aus dem *cis*-Isomeren die flüssige Säure und verteilte dementsprechend die Raumformeln auf die beiden Säuren. Das Ergebnis stimmt mit der Auffassung der Säuren durch Perkin jun. überein. Darnach hätten sich bei den Skitaschen Versuchen die Reaktionen am asym. Kohlenstoffatom aller Wahrscheinlichkeit nach ohne irgendwelche Verschiebung abgespielt, denn gegen die Möglichkeit doppelter, in entgegengesetztem Sinne verlaufender Konfigurationsänderungen spricht schon der glatte Verlauf der Prozesse.

Um diese Verhältnisse aus eigener Anschauung kennen zu lernen, haben wir uns zunächst eingehend mit dem Chlorid und dessen Umwandlung in die Säure befaßt.

Gutt stellte das Chlorid mit Phosphorpentachlorid dar, während Zelinsky das Carbinol mit Salzsäure auf 120—130° erhitzte. Die beiden Präparate unterschieden sich deutlich in ihren Konstanten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$Sdp._{100}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Präparat von Gutt (PCl_5)	88—89°	0,9788	1,4628
„ „ Zelinsky (HCl)	91—92°	0,9699	1,4575

Da Gutt aus seinem Chlorid die feste *trans*-Hexahydro-o-toluylsäure erhielt, Zelinsky dagegen aus dem seinigen die flüssige *cis*-Säure, so liegt am nächsten der Schluß, daß unter dem Einfluß der heißen Salzsäure eine Waldensche Umkehrung stattfindet, während die Umsetzung mit Pentachlorid normal verläuft.

Bei der Nacharbeitung sind wir zu wesentlich anderen Ergebnissen gekommen. Erstens erhielten wir niemals ein Präparat von so hohem spez. Gewicht und Brechungsvermögen wie Gutt, sondern sämtliche Produkte schlossen sich in ihren Konstanten eng an das Zelinskysche Präparat an (siehe unten Tab. I). Im ganzen wurden 7 Präparate untersucht, von denen fünf aus *trans*-Carbinol teils mit Pentachlorid, teils mit Salzsäure hergestellt wurden, zwei desgleichen aus der *cis*-Verbindung, doch erwies sich von diesen das mit Chlorphosphor gewonnene als nicht ganz rein.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften sämtlicher Proben konnte entweder darauf beruhen, daß tatsächlich in allen

Fällen dieselbe Verbindung entstanden war, bei der einen oder der anderen Darstellungsweise also eine Umlagerung stattgefunden hatte. Es war aber auch denkbar, daß die raumisomeren 1,2-Chlor-methyl-cyclohexane sich in ihren Konstanten so wenig voneinander unterscheiden, daß man aus ihnen nicht erkennen konnte, ob die eine oder die andere Form oder ein Gemisch von beiden vorlag.

Es liegt auf der Hand, daß auf diese Fragen eine sichere Antwort vorläufig nicht gegeben werden kann. Denn die physikalischen Konstanten geben keine Auskunft; bei jeder chemischen Umsetzung aber droht die Gefahr der Waldenschen Umkehrung. Zudem ist eine glatte Rückverwandlung des Chlorids in das Carbinol nicht möglich. Wir mußten uns daher damit begnügen, die einzelnen Präparate unter gleichförmigen Bedingungen in die Hexahydro-o-toluylsäure überzuführen und aus dem Verlauf dieser Umsetzungen einige Schlüsse zu ziehen.

Bei 3 Versuchen entstand anscheinend nur die *cis*-Form der Säure, denn das Reaktionsprodukt blieb auch bei starker Abkühlung vollkommen flüssig und lieferte nur ein Amid vom Schmp. 151—153°. Von den zu diesen Versuchen dienenden Chloridpräparaten waren zwei aus reinem *trans*-Carbinol gewonnen, und zwar eins mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, das andere durch Erhitzen mit Salzsäure. Das dritte war aus reinem *cis*-Carbinol und Salzsäure bereitet. Etwas anders verlief ein vierter Versuch, bei dem größere Mengen eines mit Chlorphosphor aus *trans*-Carbinol dargestellten Chlorids verarbeitet wurden. Das Reaktionsprodukt war zwar auch flüssig, erstarrte aber in einer Kältemischung und erwies sich als ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Säure, denn das über das Chlorid gewonnene rohe Amid ließ sich in eine Fraktion vom Schmelzpunkt 180—181° und eine solche vom Schmp. 151—153° zerlegen. Daß bei der Überführung der raumisomeren Säuren in ihre Chloride mit Hilfe von Thionylchlorid keine Umlagerung erfolgt, wurde durch Rückverwandlung der Chloride in die Säuren erwiesen; ebensowenig kommt bei der Behandlung der Chloride mit Ammoniak ein Konfigurationswechsel in Betracht.

Unsere Versuche zeigen, daß sich die Reaktionsfolge

Carbinol —→ Chlorid —→ Säure

in verschiedener Weise abspielen kann und ihr Verlauf sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen läßt. Der Übergang des *cis*-Carbinols in die flüssige Hydro-toluylsäure darf mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Folge normaler Umsetzungen betrachtet werden, denn daß jene Verbindung die *cis*-Form der Säure darstellt, ist nach mannigfachen Analogien kaum zu bezweifeln, und die Möglichkeit einer doppelten Waldenschen Umkehrung besteht zwar theoretisch, braucht aber fürs erste praktisch nicht in Betracht gezogen zu werden.

Der Konfigurationswechsel auf dem Wege vom *trans*-Carbinol zur *cis*-Säure tritt darnach bei der Umwandlung des Alkohols in das Chlorid ein, was zahlreichen bekannten Beobachtungen bei anderen Hydroxylverbindungen entspricht. Beim Erhitzen mit Salzsäure findet nach den bisherigen Versuchen von Zelinsky und von uns diese Umlagerung regelmäßig und vollständig statt; deshalb wurde stets nur die *cis*-Säure erhalten. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol hängt es offenbar von den äußeren Umständen ab, ob und wieweit eine Umkehrung erfolgt. Unser Chlorid, das ausschließlich *cis*-Säure lieferte, war in der Weise dargestellt worden, daß man den Chlorphosphor ohne zu kühlen in eine ätherische Lösung des Carbinols eintrug und zum Schluß das Gemisch noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Gutt, der die *trans*-Säure erhielt, hat vielleicht bei niedrigerer Temperatur gearbeitet, doch ist darüber nichts angegeben. Als wir die Umsetzung bei 0° durchzuführen suchten, erhielten wir ein Präparat, das noch unverändertes Carbinol enthielt. Bei der weiteren Verarbeitung auf Säure entstand aus ihm ein Gemisch der beiden Modifikationen, in dem die *cis*-Form stark überwog. Daß ein Versuch mit einer größeren Menge Carbinol und Chlorphosphor schließlich gleichfalls zu einem Gemisch beider Säuren führte, wurde bereits gesagt.

Wir gingen nunmehr zur Untersuchung des Jodids über. Das erste Präparat, das durch kurzes Aufkochen von reinem *trans*-Carbinol mit starker Jodwasserstoffsäure gewonnen worden war, lieferte bei der Behandlung mit Magnesium und Kohlendioxyd an Stelle der nach Skita[1]) zu erwartenden festen Hexa-

[1]) A. a. O. S. 18 u. 23.

hydro-o-toluylsäure die flüssige *cis*-Form. Da möglicherweise die bei der Darstellung des Jodids angewandte hohe Temperatur hieran schuld sein konnte, wurde ein zweites Präparat des Jodids genau nach Skitas Vorschrift durch Erwärmen des Carbinols mit rauch. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bereitet, jedoch wiederum entstand als Endprodukt *cis*-Hydrotoluylsäure. Ebenso verlief ein Versuch, in dem ein auf die gleiche Weise dargestelltes Kontrollpräparat des Jodids diente; nur war der *cis*-Säure anscheinend etwas von dem *trans*-Isomeren beigemengt. Schließlich versuchte man noch, das Jodid aus dem Carbinol bei Zimmertemperatur darzustellen, jedoch blieb die Umsetzung unvollständig, und bei der weiteren Verarbeitung wurde keine Säure erhalten.

Warum in Gegensatz zu Skitas Beobachtung bei unseren Versuchen regelmäßig ein Konfigurationswechsel stattfand und an welcher Stelle der Reaktionsfolge dies geschah, vermögen wir vorläufig nicht anzugeben. Bemerkt sei, daß die Überführung des Jodids in die Säure stets weit weniger glatt verlief als die entsprechende Umwandlung des Chlorids. Auch Skita erzielte nur schlechte Ausbeuten an Säure. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der Einwirkung des Magnesiums das lockerer gebundene Jod z. T. als Jodwasserstoff austritt.

Auf den Versuch, auch das *cis*-Carbinol über das Jodid in eine Hydrotoluylsäure zu verwandeln, mußten wir leider verzichten, da wir keine genügende Menge reinen Ausgangsmaterials zur Verfügung hatten.

Die Gesamtheit der von anderen Forschern und uns mit dem Chlorid und Jodid angestellten Versuche zeigt deutlich, daß bei Cyclohexanderivaten Reaktionen, die auf Substitutionen an einem asymmetrischen Kohlenstoff beruhen, bis auf weiteres keine sichere Grundlage für Konfigurationsbestimmungen bilden können.

Physikalische Konstanten

Es fragt sich, ob die Konfiguration raumisomerer 1,2-Cyclohexanderivate mit Hilfe ihrer physikalischen Konstanten zuverlässiger ermittelt werden kann. In Betracht gezogen wurden früher Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices und spez. Exaltationen. Von sonstigen Konstanten, an die man denken

könnte, hat bisher nur die spez. Zähigkeit eine gewisse praktische Bedeutung gewonnen. Bereits Knoevenagel (a.a.O.) hat darauf hingewiesen, daß von raumisomeren Cyclohexanolen die *trans*-Formen erheblich zäher als die *cis*-Derivate sind, und hat diesen Unterschied in manchen Fällen zur Konfigurationsbestimmung benutzt. Später ist diese Konstante bei den Chemikern ziemlich in Vergessenheit geraten, und erst die englischen Forscher haben wieder ihre Bedeutung betont.

In Tab. I haben wir einige Konstanten von Präparaten der besprochenen Verbindungen zusammengestellt. Die Daten der englischen Forscher für d, n und $E\Sigma_D$ sind von der Temperatur 25° aut 20° umgerechnet worden. Fortgelassen sind die Werte für die Exaltation des Zerstreuungsvermögens, da sie für alle diese Substanzen nahe um Null herum liegen und daher nicht charakteristisch sind. Fortgelassen sind weiter die Daten zahlreicher Kontrollbestimmungen, die ausnahmslos Werte lieferten, die mit den erst erhaltenen nahezu identisch waren. Fortgelassen sind endlich auch, um das Zahlenmaterial nicht allzu sehr anschwellen zu lassen, die Ergebnisse von Bestimmungen an einer größeren Zahl von Kontrollpräparaten, da auch sie nur geringfügige Abweichungen von den in der Tab. I mitgeteilten Daten aufwiesen.

Tabelle I[1])

Raumisomere 1,2-Methyl-cyclohexanderivate

Nr.		Substanz	Sdp. °	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_D^{20}$	η^{25}	Autor
I.	1	*trans*-Carbinol	166,2—166,7	0,929	1,4590* [2])	−0,19	—	Skita
	2		77—79 (20″)	0,927	1,4619*	−0,01	0,336	Kenyon
	3		75 (20″)	0,926	1,4606	−0,05	0,320 [3])	
	4		74 (20″)	0,926	1,4623	+0,03	0,349 [4])	
	5		70 (16″)	0,926	1,4620	+0,01	— [5])	
II.	1	*cis*-Carbinol	169,5—170.5	0,934	1,4623*	−0,20	—	Skita
	2		77—78 (20″)	0,927	1,4639*	+0,12	0,155	
	3		77 (20″)	0,934	1,4647	−0,10	0,171 [6])	Kenyon

[1]) Werte bei höherer Temperatur sind in sämtlichen Tabellen durch kursiven Druck gekennzeichnet. — [2]) Mit Sternchen versehene Zahlen sind Werte für n_D^{20}. — [3]) Über das p-Nitrobenzoat gereinigt. — [4]) Über das saure Phthalat gereinigt. — [5]) Aus dem Acetat von reinem *trans*-Carbinol zurückgewonnen. — [6]) Aus dem p-Toluolsulfonat des *trans*-Carbinols.

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	Substanz	Sdp. °	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_D^{20}$	η^{25}	Au
III, 1	*trans*-Acetat	79—80 (20″)	0,947	1,4412*	+0,33	0,0233	Ker
2		78 (20″)	0,947	1,4387	+0,09	0,0195 [1]	
IV, 1	*cis*-Acetat	79—80 (20″)	0,947	1,4399*	+0,20	0,0211	Ker
2		80 (20″)	0,947	1,4406	+0,19	0,0198 [2]	
V, 1	Chlorid	50 (17″)	0,969	1,4580	+0,11	0,0146 [3]	
2		50 (17″)	0,970	1,4593	+0,13	— [4]	
3		46 (16″)	0,971	1,4587	+0,05	0,0158 [5]	
VI, 1	Jodid	97 (30″)	1,532	1,5379	+0,28	— [6]	
2		97 (30″)	1,528	1,5373	+0,31	— [7]	
VII	*trans*-Hydrotoluylsäure	—	*0,956* [8]	*1,4373* [9]	*+0,33* [10]	*0,0313* [11]	
VIII, 1	*cis*-Hydrotoluylsäure	140 (20″)	*0,963* [8]	*1,4367* [9]	*+0,11* [10]	*0,0328* [11]	
2		140 (20″)	1,010	1,4577	−0,06	— [12]	
3		140 (20″)	1,009	1,4576	−0,04	— [13]	
4		—	1,014	1,4613	−0,01	— [14]	
IX, 1	*trans*-Säurechlorid	80 (16″)	1,047	1,4655	+0,01	0,0190 [15]	
2		94 (25″)	1,046	1,4655	+0,18	0,0193 [15]	
X, 1	*cis*-Säurechlorid	93 (25″)	1,048	1,4662	+0,15	— [16]	
2		80 (16″)	1,049	1,4664	+0,14	— [16]	
3		94—95 (25″)	1,049	1,4662	+0,14	— [17]	
4		80 (16″)	1,047	1,4656	+0,16	0,0189 [17]	
XI, 1	*trans*-Säureäthylester	100 (25″)	0,937	1,4400	±0,00	0,0189 [18]	
2		100 (25″)	0,938	1,4408	+0,03	0,0195 [19]	
XII, 1	*cis*-Säureäthylester	100 (25″)	0,939	1,4408	+0,01	0,0191 [20]	
2		100 (25″)	0,937	1,4406	+0,04	— [20]	

[1]) Aus *trans*-Carbinol, das über das saure Phthalat gereinigt war. — [2]) Aus reinem *cis*-Carbinol (Präparat II, 3). — [3]) Aus reinem *trans*-Carbinol mit Salzsäure. — [4]) Desgl. mit Phosphorpentachlorid. — [5]) Aus reinem *cis*-Carbinol mit Salzsäure. — [6]) Bei hoher Temperatur dargestellt. — [7]) Auf dem Wasserbad dargestellt. — [8]) $d_4^{78,2}$. — [9]) $n_{He}^{78,2}$. — [10]) $E\Sigma_D^{78,2}$. — [11]) $\eta^{90,1}$. — [12]) Aus Chlorid, das aus *trans*-Carbinol mit Salzsäure bereitet war. — [13]) Desgl. mit Phosphorpentachlorid bereitet. — [14]) Aus dem Jodid. — [15]) Aus verschiedenen Präparaten von *trans*-Säure mit Thionylchlorid. — [16]) Zur Säuredarstellstellung dienten Präparate des Chlorids aus *trans* Carbinol und Salzsäure. — [17]) Desgl. aus *trans*-Carbinol und Phosphorpentachlorid. — [18]) Aus dem Säurechlorid und abs. Alkohol. — [19]) Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. — [20]) Aus dem Säurechlorid und abs. Alkohol.

Eine Durchsicht der Tab. I lehrt, daß im allgemeinen aus den Konstanten dieser Verbindungen wenig oder nichts über ihre Konfiguration zu entnehmen ist. Am besten steht es in dieser Beziehung noch mit den Carbinolen. Hier ist besonders der Unterschied in der spez. Zähigkeit so scharf ausgeprägt, daß man aus dieser Konstante ohne weiteres ersehen kann, ob man das *cis*- oder das *trans*-Derivat vor sich hat. Die englischen Forscher sind sogar der Ansicht, daß man aus der spez. Zähigkeit eines Gemisches der Carbinole dessen prozentische Zusammensetzung genau berechnen könne. Wieweit dies zutrifft, erscheint uns zweifelhaft, denn bei unseren Präparaten, auch wenn sie sorgfältig gereinigt waren, waren die Werte für η nie ganz konstant, sondern schwankten z. T. ziemlich beträchtlich. Beispielsweise fanden wir für ein Präparat von *trans*-Carbinol einen Wert für η^{25}, der noch höher war, als der von jenen Autoren für reinstes *trans*-Derivat angegebene. Noch auffälliger ist aber folgendes: Ein nach Skita bereitetes Präparat von *cis*-Carbinol, das, wie die Veresterungsversuche zeigten, beträchtliche Mengen der *trans*-Verbindung enthielt, schien seiner spez. Zähigkeit nach sehr reines *cis*-Derivat zu sein, denn η^{25} war 0,150, statt 0,155. Dagegen war ein anderes Präparat, das nach seinen chemischen Umsetzungen reines *cis*-Carbinol sein konnte, zäher — $\eta^{25} = 0{,}171$ statt 0,155 —, als diese Substanz nach den englischen Forschern sein soll. Bereits früher wurde darauf hingewiesen[1]), daß es gerade bei hydroaromatischen Alkoholen schwierig ist, einwandfreie Werte für ihre physikalischen Konstanten zu gewinnen, da die Art der Vorbehandlung, namentlich des Trocknens, einen gewissen Einfluß ausübt. Möglicherweise hängt auch das Schwanken der Werte von η mit der Vorgeschichte der Präparate zusammen; es wäre der Mühe wert, durch besondere Versuche diesen Punkt aufzuklären.

Von den übrigen Konstanten der isomeren Carbinole scheidet der Siedepunkt für die Unterscheidung aus. Unsere Beobachtungen über Dichte, Brechungsindex und spez. Exaltation des Brechungsvermögens entsprechen der Regel, daß bei *cis*-Derivaten die beiden ersten Konstanten größer sind, die dritte aber kleiner als bei den *trans*-Isomeren

[1]) Auwers, Ann. Chem. **410**, 261 (1915).

ist. Nach unseren Bestimmungen sind die Unterschiede genügend groß, um umgekehrt aus diesen Zahlen die Konfiguration der Substanzen zu bestimmen. Auffallenderweise haben aber die englischen Forscher im Gegensatz zu Skita und uns die Dichte beider Formen völlig gleich gefunden, während beim Brechungsindex Skitas Wert von dem jener Autoren und den unsrigen abweicht. Dadurch wird das Gesamtbild der Zahlen so schwankend, daß darunter die Sicherheit der Schlüsse leidet.

Bei allen übrigen in der Tab. I verzeichneten Substanzen leisten die physikalischen Konstanten für die Konfigurationsbestimmung überhaupt nichts, da die Werte für die *cis*- und *trans*-Formen wenn nicht ganz, so doch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Höchstens bei den Hexahydro-o-toluylsäuren tritt die oben erwähnte Regel einigermaßen klar hervor. Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß auch die η-Werte bei diesen Substanzen nicht zur Entscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Form herangezogen werden können, denn nirgends findet man bei ihnen ähnliche charakteristische Unterschiede wie bei den Carbinolen. Erwähnt sei, daß die spez. Zähigkeit der *cis*-Hydrotoluylsäure auch bei 60° höher gefunden wurde als die der *trans*-Verbindung.

Das Gesamtergebnis unserer Versuche über die 1,2-Methylcyclohexanole und deren Umwandlungsprodukte lud nicht dazu ein, die entsprechenden 1,3- und 1,4-Derivate in gleich ausführlicher Weise zu untersuchen; auch war die Zeit unserer gemeinsamen Tätigkeit abgelaufen. Soweit die Untersuchung der 1,3- und 1,4-Methyl-cyclohexanole bereits gediehen war, bestätigte sie, von Kleinigkeiten abgesehen, im wesentlichen die Angaben von Gough, Hunter und Kenyon; von der Wiedergabe unserer Beobachtungen kann daher, zumal sie nicht viel über das Anfangsstadium hinausgekommen sind, abgesehen werden. Hauptsächlich wurde die Arbeit abgebrochen, weil sie kein praktisches Ergebnis versprach. Denn bereits frühere Versuche hatten zusammen mit den Angaben in der Literatur erkennen lassen, daß auch bei den genannten Verbindungen die Spektrochemie nur in sehr bescheidenem Maße zur Konfigurationsbestimmung beitragen kann. Besonders ungünstig liegen die Verhältnisse in der 1,3-Reihe, denn neuere Beob-

achtungen haben bestätigt, daß für die Verbindungen dieser Reihe die Regel, nach der *cis*-Derivate größere Dichte und höheren Brechungsindex besitzen sollen, nicht ausnahmslos gilt. Bald versagt die Regel bei der einen, bald bei der anderen Konstante; irgendwelche Gesetzmäßigkeit ist nicht zu erkennen, und auch die Annahme, die Regellosigkeit könne durch die mangelhafte Beschaffenheit der untersuchten Substanzproben bedingt sein, läßt sich nicht halten, da die Erscheinung auch bei sorgfältigst gereinigten Präparaten auftritt. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß diese anscheinenden Anomalien vermutlich mit dem räumlichen Bau der fraglichen Substanzen zusammenhängen. So lange man sich den Cyclohexanring starr dachte, durfte man zwischen den physikalischen Konstanten von *cis*- und *trans*-Derivaten zwar nicht dem Betrage, aber dem Sinne nach gleiche Unterschiede erwarten, gleichgültig, um welche Reihe es sich handelt. Ist aber der Ring, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, beweglich, so können bei den verschiedenen möglichen Formen die Abstände der Substituenten voneinander innerhalb weiter Grenzen schwanken[1], und damit hören die früher denkbaren einfachen gesetzmäßigen Berechnungen auf.

Wenn es schon bei den Biderivaten des Cyclohexans oft schwer ist, Präparate — mögen sie fest oder flüssig sein — von unzweifelhafter Einheitlichkeit zu gewinnen, so wachsen diese Schwierigkeiten naturgemäß bei den Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten, da bei diesen Substanzen die Isomeriemöglichkeiten zahlreicher sind. Und ebenso tritt bei diesen Körpern die Unzulänglichkeit der Methoden zur Konfigurationsbestimmung noch stärker zutage. Allerdings nehmen mit der Zahl der Substituenten die Unterschiede in den Eigenschaften der in ihrem Bau am stärksten voneinander abweichenden Isomeren zu, wie seinerzeit am Beispiel zweier ausgesprochener *cis*- und *trans*-Formen des *sym.* Tetramethyl-cyclohexans gezeigt werden konnte.[2] Man wird daher vielleicht extreme *cis*-Modifikationen von Tri- und Tetraderivaten, d. h. solche, in denen sich alle Substituenten auf der gleichen Seite der Ringebene befinden, an ihren Konstanten als solche erkennen können,

[1] Vgl. z. B. Kuhn u. Wassermann, Helv. Act. **11**, 58 ff. (1928).
[2] Ann. Chem. **420**, 91 (1919).

zumal wenn es an Vergleichspräparaten nicht fehlt, und die Reinigungsmethoden genügende Gewähr für die Einheitlichkeit der Substanzen bieten. Wir halten es jedoch kaum für möglich, mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln die Konfiguration solcher Verbindungen einwandfrei festzustellen, bei denen die Substituenten auf beide Seiten verteilt sind.

Allerdings glaubt Skita für eine Reihe von Dimethyl-cyclohexanolen und -hexylaminen diese Aufgabe „mit aller Schärfe" gelöst zu haben.[1]) Bei aller Anerkennung des hierfür von ihm beigebrachten experimentellen Materials und dessen geschickter Verwertung können wir uns jedoch diesem Glauben nicht anschließen. Daß Hydrierungen, auch wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden, vielfach zu Gemischen von Stereoisomeren führen, hat auch Skita selber beobachtet. Wir sind der Meinung, daß jener Verlauf der Hydrierung die Regel bildet und, wenn überhaupt, nur ausnahmsweise einheitliche Substanzen entstehen. Der Umstand, daß Skita in manchen Fällen aus einem Reduktionsprodukt nur ein Benzoylderivat oder Phenylurethan oder sonstiges festes Umwandlungsprodukt erhielt, bildet keinen Beweis für einen vollkommen einseitigen Verlauf der Reaktion, solange nicht nachgewiesen ist, daß die fraglichen Substanzen in annähernd quantitativer Ausbeute entstanden und schon als Rohprodukt nahezu schmelzpunktsrein waren.

Daß sich Skita über die Beschaffenheit seiner Präparate mitunter geirrt haben kann, ist für den Fall des *cis*-1,2-Methyl-cyclohexanols (s. oben) sicher festgestellt worden. Auch die Reinheit seiner Präparate der *cis*-Formen vom 1,3- und 1,4-Methyl-cyclohexanol erscheint zweifelhaft, da er für die Phenylurethane dieser Verbindungen wesentlich andere Schmelzpunkte fand als die englischen Forscher. Allerdings erweckt umgekehrt auch die Angabe dieser Autoren, nach der die Phenylurethane der raumisomeren 1,4-Carbinole bei der gleichen Temperatur schmelzen sollen, einigen Zweifel, so daß dieser Punkt noch der Klärung bedarf. Auch bei den von Skita beschriebenen Dimethyl-cyclohexanolen vermißt man vorläufig jede Gewähr für deren Einheitlichkeit, denn in keinem Fall ist eine dieser Verbindungen über ein konstant schmelzendes Derivat

[1]) Ann. Chem. **427**, 255 (1921); Ber. **56**, 2234 (1923).

gereinigt und dann quantitativ in dieses zurückverwandelt worden. Hierzu kommt, daß die Phenylurethane einiger dieser Substanzen nur als Öle gewonnen werden konnten. Hier wird der Verdacht, daß Gemische vorgelegen haben, fast zur Gewißheit, denn nach allen sonstigen Beobachtungen sind die Phenylurethane von einheitlichen Cyclohexanolen regelmäßig gut krystallisierende Körper, die erst weit oberhalb der Zimmertemperatur schmelzen.

Besser steht es in dieser Beziehung um die von Skita dargestellten methylierten Cyclohexylamine, die aus allem Anschein nach einheitlichen festen Derivaten (Benzoylverbindungen) abgeschieden wurden. Zu wünschen wäre nur, daß genau geprüft würde, ob beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Salzsäure auf 130—140° die Gefahr einer Waldenschen Umkehrung ausgeschlossen ist.

Zu den Grundsätzen, nach denen Skita die Konfiguration der einzelnen Cyclohexanole und Cyclohexylamine bestimmt, gestatten wir uns folgende Bemerkungen:

Daß für die Monosubstitutionsprodukte dieser Carbinole und Amine und ebenso für die entsprechenden Säuren, also anscheinend allgemein für Biderivate des Cyclohexans, die Regel gilt, daß in Gegenwart von Säuren die *cis*-Formen, ohne Säure die *trans*-Isomeren in überwiegender Menge entstehen, darf als feststehend angesehen werden. Es fragt sich jedoch, ob man diese Gesetzmäßigkeit ohne weiteres auch bei mehrfach methylierten Verbindungen voraussetzen darf, da die bereits vorhandenen Substituenten je nach ihrer gegenseitigen Stellung auf die Konfiguration des entstehenden neuen Körpers möglicherweise einen wechselnden Einfluß ausüben können. Die physikalischen Konstanten können dabei leider noch weniger zur Entscheidung herangezogen werden als bei den Bisubstitutionsprodukten des Cyclohexans. Denn mit Ausnahme der extremen *cis*-Formen stellen alle diese Verbindungen gleichzeitig *cis*- und *trans*-Derivate von wechselnder gegenseitiger Lage der verschiedenen Substituenten dar, und es ist klar daß die schon bei den einfach methylierten Substanzen nur in wenigen Fällen deutlich hervortretenden Unterschiede durch die sich kreuzenden Einflüsse völlig verwischt werden.

Die von Skita befolgten Leitsätze reichen somit nicht

aus, um die Richtigkeit seiner Raumformeln für die von ihm dargestellten Cyclomethanderivate zu verbürgen. Einen Schritt weiter würde man vielleicht kommen durch Bestimmung der spez. Zähigkeit von sorgfältigst gereinigten Präparaten, doch darf man sich u. E. auch hiervon nicht zu viel versprechen, da sich bei raumisomeren Tri- und Tetraderivaten wiederum entgegengesetzte Einflüsse mehr oder weniger ausgleichen werden, so daß auch die η-Werte ihren bezeichnenden Charakter verlieren können. Überdies sind selbst bei einfach gebauten raumisomeren Carbinolen die Unterschiede in der spez. Zähigkeit mitunter nur gering.[1])

Zur Ergänzung unserer Untersuchung über die 1,2-Methylcyclohexanole haben wir ein paar optische Bestimmungen mit den

1,2-Cyclohexandiolen

und einigen ihrer Umwandlungsprodukte ausgeführt. Denn da über die Konfiguration der beiden Stammsubstanzen kein Zweifel herrscht, konnte an ihnen geprüft werden, ob sich die spektrochemischen Regeln über *cis*- und *trans*-Derivate hier bewähren.

Da das *trans*-Cyclohexandiol über 100° schmilzt, konnte es nicht in homogenem Zustande, sondern nur in Lösung untersucht werden. Verwendet wurde zu diesem Zweck Chinolin, nachdem die Untersuchung der wenig unter 100° schmelzenden *cis*-Form im gleichen Mittel und im Schmelzfluß ergeben hatte, daß die auf beiden Wegen gefundenen Werte befriedigend übereinstimmten. Ferner wurden die flüssigen Diacetate der beiden Glykole untersucht, sowie ein 1,2-Chlor-cyclohexanol und zwei Präparate des 1,2-Dibrom-cyclohexans, die aus den beiden Diolen mit Phosphortribromid hergestellt waren. Da jedoch die Konfiguration bzw. Einheitlichkeit des Chlorderivates zweifelhaft war, und die Dibromide sich als nicht völlig rein erwiesen, sehen wir von der Veröffentlichung der betreffenden Bestimmungen ab. Dagegen fügen wir in der Tab. II noch die Konstanten der Acetonverbindung des *cis*-Diols bei.

Die Tab. II zeigt, daß bei diesen Verbindungen die mehrfach erwähnte Regel gilt. Besonders klar tritt dies bei den

[1]) Lanquil, Chem. Zentralbl. 1927, II, 2187. — Vgl. auch Hückel, a. a. O., S. 137 und 156.

Tabelle II

Nr.	Substanz	Siedep. °	d^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$
1	Aceton-verbindung	78 (24″)	0,980	1,4479	−0,01	±0,00	+5 %
2	*cis*-Diol [1]	—			*−0,06*	*−0,06*	*+1 %*
	„ „ [2]	—	—	—	−0,40	−0,36	−5 %
3	*trans*-Diol [2]	—	—	—	−0,16	−0,11	+9 %
4	cis-Diacetat [1]	120 (15″)	1,090	1,4500	−0,08	−0,09	±0 %
5	trans-Diacetat [1]	123 (14″)	1,077	1,4464	+0,05	+0,04	−2 %

Diacetaten zutage: die *cis*-Form hat größere Dichte und höheren Brechungsindex, aber kleinere Exaltationen des Brechungsvermögens. Bei den Glykolen konnten Dichte und Brechungsindex nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Bei den $E\Sigma$-Werten der *cis*-Form ist zu berücksichtigen, daß an den für den Schmelzfluß gefundenen Zahlen in der Refraktion eine Temperaturkorrektur von ungefähr −0,3 angebracht werden muß. Die Beobachtungsreihen im Schmelzfluß und in Chinolin geben also übereinstimmend für $E\Sigma_{Refr.}$ etwa −0,35, d. h. einen Wert, der gleichfalls niedriger ist, als der für das *trans*-Isomere gefundene. Die großen Unterschiede für $E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ dürften Zufallswerte sein. Bei allen optisch normalen oder fast normalen Substanzen spielt das Zerstreuungsvermögen keine Rolle; daher sind auch die für $E\Sigma_{Disp.}$ der Diacetate erhaltenen Werte bedeutungslos. Daß auch die Acetonverbindung sich als optisch normal erweist, zeigt, daß der in ihr enthaltene fünfgliedrige Heterocyclus, wie zu erwarten war, keine spektrochemische Wirkung ausübt.

Als Palfray und Rothstein[3]) die raumisomeren Formen des 1,4-Cyclohexandiols oder Chinits mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin oder mit Essigsäureanhydrid acetylierten, erhielten sie aus der *trans*-Verbindung das zugehörige Acetat in nahezu reiner Form, während die *cis*-Form Gemische der beiden isomeren Ester lieferte. Ein Teil des Materials hatte also eine Konfigurationsänderung erlitten.[4]) Bei unseren

[1]) Mittelwerte. [2]) In Chinolin. [3]) Chem. Zentralbl. **1928**, II, 143.
[4]) Vgl. das Verhalten des *cis*-1,2-Methyl-cyclohexanols bei der Veresterung (s. oben).

Versuchen wurden die 1,2-Diole in der Kälte mit Acetylchlorid ohne Pyridin behandelt. Weder bei der *cis*-, noch bei der *trans*-Form trat Umlagerung ein, denn jedes der beiden Acetate lieferte beim Stehen mit alkoholischer Lauge glatt das Diol, aus dem es entstanden war, zurück.

Experimenteller Teil

Aus der großen Zahl unserer Einzelversuche geben wir im folgenden eine Auswahl. Da die Mehrzahl der Verbindungen nach bekannten Vorschriften dargestellt wurde, genügen im allgemeinen kurze Angaben oder Hinweise auf die Literatur. Auch die physikalischen Konstanten haben wir meist weggelassen, da sie in Tabelle III und IV verzeichnet sind, zum Teil auch bereits im ersten Teil erwähnt wurden.

I. 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

Als Ausgangsmaterial diente ein technisches Produkt[1]), das aus reinem o-Kresol nach dem Sabatierschen Verfahren dargestellt worden war. Es bestand zum allergrößten Teil aus der *trans*-Verbindung, so daß aus ihm diese Substanz und ihre Abkömmlinge leicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten.

trans-1,2-Methyl-cyclohexanol und Derivate

p-Nitrobenzoat. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen. Beispielsweise gab man 15 g techn. Carbinol, 18,6 g p-Nitrobenzoylchlorid und 17 g trockenes Pyridin zusammen, ließ das Gemisch über Nacht stehen und krystallisierte den entstandenen Ester aus einem Gemisch von 95% Ligroin und 5% absolutem Alkohol um. Nadeln vom Schmp. 65°.

Saures Phthalat. Wurde gleichfalls in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Aus 114 g Carbinol, 148 g Phthalsäureanhydrid und 75 g Pyridin, die zusammen 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, erhielt man 195 g rohen Ester vom Schmp. 119—120°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 124—125°. Aus der Mutterlauge konnte etwas von der isomeren *cis*-Verbindung isoliert

[1]) Der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen a/Rh., danken wir verbindlichst für Überlassung dieses Präparates.

werden, doch war die Menge regelmäßig sehr gering. Bei Verarbeitung von 342 g Carbinol wurden nur 2,5 g reines *cis*-Produkt gewonnen, das bei 87° schmolz; die englischen Forscher fanden 89—90° als Schmelzpunkt.

Carbinol. Durch Erwärmen mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhielt man aus beiden Estern das reine *trans*-Carbinol. $Sdp._{747}$: 165—166°. Mit p-Nitrobenzoylchlorid lieferten diese Präparate einen Ester, der sofort den richtigen Schmp. 65° besaß.

Acetat. Reines Carbinol wurde mit überschüssigem Acetylchlorid digeriert und darauf durch fraktionierte Destillation gereinigt. $Sdp._{24}$: 82°. Bei einem zweiten Versuch gab man zu 2,3 g Carbinol 2 g Acetylchlorid unter Eiskühlung hinzu, ließ einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und rektifizierte dann. $Sdp._{20}$: 78°. Dichte und Brechungsindizes der beiden Präparate stimmten vollkommen überein; das aus ihnen durch Verseifung zurückgewonnene Carbinol gab reines p-Nitrobenzoat. Bei der Acetylierung war also die Konfiguration unverändert geblieben.

Phenylurethan. Äquimolekulare Mengen von reinem Carbinol und Phenylisocyanat ließ man eingeschmolzen bei Zimmertemperatur stehen, bis die Masse völlig erstarrt war. Das Urethan wurde in annähernd quantitativer Ausbeute gewonnen und besaß den richtigen Schmp. 105—106°. Aus verdünntem Alkohol kann es gut umkrystallisiert werden.

cis-1,2-Methyl-cyclohexanol und Derivate

1,2-Methyl-cyclohexanon wurde nach den Angaben von Skita[1]) in Gegenwart von kolloidalem Platin hydriert. Die spez. Zähigkeit des erhaltenen Präparates — $\eta^{25} = 0{,}150$ — deutete darauf hin, daß es annähernd reines *cis*-Carbinol war, denn nach Gough, Hunter und Kenyon ist die spez. Zähigkeit des völlig reinen Körpers bei 25° 0,155. Im Gegensatz dazu gewannen die genannten Autoren nach dem gleichen Verfahren ein Präparat, aus dessen spez. Zähigkeit sie auf einen Gehalt von nur 62% *cis*-Carbinol schlossen. Ob die beiden Präparate tatsächlich so verschieden in ihrer Zusammensetzung

[1]) Ann. Chem. **431**, 17 (1923).

waren, wurde jedoch zweifelhaft, als wir einige Derivate von dem unserigen darstellten.

Der Schmelzpunkt des p-Nitrobenzoates lag nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von viel Petroläther und wenig absolutem Alkohol zwischen 52° und 55° und ließ sich auf keine Weise erhöhen. Da eine Mischung mit reinem *trans*-Derivat (65°) keine Depression zeigte, war zu vermuten, daß das Produkt wesentlich aus dieser Substanz bestand.

Ähnlich war es mit dem sauren Phthalsäureester. Als man 3,8 g des Carbinols mit 4,9 g Phthalsäureanhydrid und 2,6 g Pyridin bis zur Auflösung des Anhydrids auf dem Wasserbade erwärmte, bekam man 5 g eines Rohproduktes, das bei 97—107° schmolz. Durch einmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 124°; es lag also nunmehr reines *trans*-Derivat vor.

Ein in der oben angegebenen Weise aus 0,5 g Carbinol dargestelltes Präparat des Phenylurethans schmolz als Rohprodukt (0,7 g) zwischen 80° und 90° zu einer trüben Masse zusammen, die bei 100—104° klar wurde. Einmaliges Umkrystallisieren erhöhte den Schmelzpunkt auf 101—105°, zweimaliges auf 104—106°. Von diesem hoch schmelzenden Produkt wurden 0,5 g gewonnen. Aus der Mutterlauge isolierte man knapp 0,1 g einer Substanz vom Schmp. 77—80°.

Ein zweiter Versuch, der unter starker Kühlung durchgeführt wurde, lieferte ein Rohprodukt vom Schmp. 72—86°, das sich etwa zur Hälfte in reines *trans*-Phenylurethan (104° bis 105°) verwandeln ließ, jedoch enthielten auch die Mutterlaugen noch von dieser Substanz, denn die aus ihnen ausfallenden Krystallfraktionen erhöhten ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren mehr und mehr. Das offenbar daneben vorhandene *cis*-Phenylurethan ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen; sein Schmelzpunkt lag zuletzt bei 71—74°.

cis-Carbinol. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem *cis*-Carbinol, das p-Toluolsulfonat der *trans*-Form, vermochten wir anfangs nicht in festem Zustande zu gewinnen. Wir danken Herrn Kenyon verbindlichst für wertvollen Rat und gefällige Überlassung einiger Substanzproben, denn mit dieser Unterstützung gelang schließlich die Herstellung der Substanz. Wesentlich war, daß man zu dem Gemisch von

Carbinol und Pyridin das p-Toluolsulfochlorid in Anteilen unter Kühlung zufügte. Die Aufarbeitung geschah nach Vorschrift.[1]) Das anfangs wiederum ölige Reaktionsprodukt wurde bei ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte fest. Schmp.: 27—28°, wie angegeben. Die Umwandlung dieses Esters in das Acetat des *cis*-Carbinols wurde gleichfalls nach der Vorschrift der englischen Forscher durchgeführt. Erst nach vielfachem Fraktionieren erhielt man ein Produkt, das unter 20 mm Druck konstant bei 80° siedete und als rein angesehen wurde. Seine Menge war gering und damit auch die des aus ihm durch Verseifung mit alkoholischer Lauge in der Kälte gewonnenen *cis*-Carbinols. Die Versuche mit diesem Alkohol konnten daher nur in beschränktem Maßstab durchgeführt werden.

p-Nitrobenzoat. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen. Das Rohprodukt schmolz bei 46—50°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 50°, nach zweimaligem bei 52°; weiteres Umkrystallisieren veränderte ihn nicht mehr. Ein Gemisch etwa gleicher Teile dieses Produktes und des reinsten *trans*-p-Nitrobenzoates schmolz zwischen 35° und 41°.

Phenylurethan. Das in üblicher Weise dargestellte Urethan schmolz in rohem Zustande bei 62°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 88° und blieb bei dieser Temperatur stehen. Ein Gemisch mit *trans*-Derivat (105°) schmolz bei 79°.

1,2-Chlor-methyl-cyclohexan

a) *trans*-Carbinol wurde mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure $4^1/_2$ Stunde im Rohr auf 120—130° erhitzt. Zur Reinigung nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung durch, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte zum Schluß. Die Reinheit des Präparates wurde durch eine Chlorbestimmung erwiesen.

0,1112 g gaben 0,1200 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{13}Cl$:		Gefunden:
Cl	26,8	26,7 %

[1]) A. a. O. S. 2067.

b) Zu einer ätherischen Lösung von *trans*-Carbinol gab man ohne zu kühlen die berechnete Menge Phosphorpentachlorid und erwärmte darauf etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Die Aufarbeitung geschah wie bei dem ersten Versuch. Eine Wiederholung dieses Versuches unter Eiskühlung und ohne nachträgliches Erwärmen lieferte ein Produkt, das, wie eine Chlorbestimmung ergab, noch unverändertes Carbinol enthielt.

c) und d) Entsprechende Versuche wurden mit reinem *cis*-Carbinol angestellt. Das mit Salzsäure gewonnene Produkt war rein; das mit Phosphorpentachlorid dargestellte enthielt ungefähr 1% Chlor zu wenig.

1,2-Jod-methyl-cyclohexan

a) *trans*-Carbinol wurde mit etwa der achtfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure kurz bis zum Aufsieden erhitzt. Nach der üblichen Reinigung ging das Jodid unter 30 mm Druck konstant bei 97° über. (Skita: $Sdp._{30}$ 96°.)

b) und c) Bei zwei weiteren Versuchen erwärmte man nach der Vorschrift von Skita das Gemisch von Carbinol und Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die so gewonnenen Präparate stimmten in ihren Eigenschaften fast völlig mit dem ersten überein. Die Ausbeuten betrugen 80% der Theorie und mehr.

d) 12 g Carbinol wurden 36 Stunden bei Zimmertemperatur mit 100 g rauchender Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Nach dem Verhalten bei der Rektifikation bestand das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Jodid und unverändertem Carbinol.

trans-Hexahydro-o-toluylsäure und Derivate

Bei keinem der Versuche, das Chlorid oder Jodid nach dem Grignardschen Verfahren in die hydrierte Toluylsäure überzuführen, erhielten wir die reine *trans*-Form; diese trat vielmehr, wenn überhaupt, nur neben dem Isomeren auf. Auch eine quantitative Umwandlung der *cis*-Form in die feste Säure, wie sie nach Angabe von Skita[1]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende flüssige Säure erfolgen soll, ist uns

[1]) A. a. O., S. 23.

nicht gelungen, vielmehr erhielten wir hierbei regelmäßig Gemische der beiden Säuren. Wir haben daher die für unsere Versuche erforderliche *trans*-Säure nach der Vorschrift von Kay und Perkin[1]) durch Hydrierung der o-Toluylsäure hergestellt. Das Präparat besaß den richtigen Schmp. 51—52°.

Chlorid. Aus 11 g Säure und 20 g Thionylchlorid erhielt man 11 g Säurechlorid, das unter 25 mm Druck bei 95—96° siedete. Ließ man die Substanz mit alkoholischer Lauge stehen und säuerte dann an, so erhielt man die feste Säure unverändert zurück.

Amid. Durch Verreiben des Chlorids mit konz. wäßrigem Ammoniak unter Kühlung entstand ein Produkt, das roh bei 170°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 180—181° schmolz, also reines *trans*-Amid war. Das niedriger schmelzende Amid der *cis*-Säure wurde in der Mutterlauge nicht gefunden.

Äthylester. Ein Präparat wurde aus dem Chlorid und Alkohol dargestellt, ein anderes durch Veresterung der festen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. Beide stimmten in ihren Konstanten überein und lieferten nach dem Erwärmen mit alkoholischer Lauge auf dem Wasserbade beim Ansäuern ausschließlich feste Säure zurück.

cis-Hexahydro-o-toluylsäure und Derivate

a) 20 g Methyl-cyclohexyl-chlorid, das mit Salzsäure bereitet war, löste man in 50 g Äther, gab 3,6 g Magnesium hinzu und leitete nach vollendeter Umsetzung trockenes Kohlendioxyd ein. Nach der Aufarbeitung erhielt man 10 g flüssige Säure, die unter 20 mm Druck bei 140° siedete. Feste Säure konnte in dem Präparat nicht nachgewiesen werden.

b) Ebenso verlief ein Versuch, zu dem Chlorid benutzt wurde, das mit Phosphorpentachlorid dargestellt worden war.

In beiden Fällen verwandelte man die entstandene Säure in das Chlorid und weiter in das Amid. Dieses schmolz nach 1—2maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 151—153°; hochschmelzendes Amid war nicht vorhanden.

c) Als man den zweiten Versuch mit einer größeren Substanzmenge wiederholte, blieb die erhaltene Säure zwar bei

[1]) Soc. 87, 1072 (1905).

Zimmertemperatur auch flüssig, erstarrte aber in einer Kältemischung zu einer Masse, die bei +8° wieder zerfloß. Man verwandelte das Produkt in das Amid und krystallisierte dieses systematisch aus Alkohol um. Etwa die Hälfte des Rohproduktes, das bei 153° schmolz, konnte in reines *trans*-Amid (181°) übergeführt werden. Von dem leichter löslichen und darum schwerer zu reinigenden *cis*-Amid (153°) wurde nur eine verhältnismäßig geringe Menge in völlig reinem Zustande gewonnen. Genaueres läßt sich über das Mengenverhältnis der beiden Isomeren nicht angeben.

d) Ein Präparat von Methyl-cyclohexyl-chlorid aus reinem *cis*-Carbinol lieferte in schlechter Ausbeute eine flüssige Säure, deren Amid als Rohprodukt zwischen 120° und 135° schmolz. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der konstante Schmp. 151—153° erreicht. Das Säurepräparat bestand also in der Hauptsache aus der *cis*-Form.

e) und f) Aus zwei Präparaten des Jodids — einem bei 100° und einem bei höherer Temperatur dargestellten — erhielt man ebenfalls, allerdings in schlechter Ausbeute, die *cis*-Säure, wie der Schmp. 151—153° des Amids bewies.

g) Bei einem anderen Jodidpräparat, das auf dem Wasserbade bereitet worden war, verlief die Umsetzung mit Magnesium und Kohlendioxyd so mangelhaft, daß das Amid der in geringer Menge entstandenen flüssigen Säure nicht vollkommen gereinigt werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz das Präparat bei 136°; Mischproben mit reinem *cis*- und *trans*-Amid ließen erkennen, daß das Produkt nicht ganz reines *cis*-Amid war.

h) Gänzlich mißglückte ein Versuch, das in der Kälte dargestellte, carbinolhaltige Jodid in eine hydrierte Toluylsäure zu verwandeln, denn es wurde überhaupt keine Säure erhalten.

Chlorid. Wurde in allen Fällen mit Hilfe von Thionylchlorid aus der flüssigen Säure dargestellt und lieferte diese zurück. Seine Konstanten stimmen mit denen des *trans*-Isomeren überein.

Amid. Wurde durch Verreiben des Chlorids mit konz. wäßrigem Ammoniak erhalten. Schmp. 151—153°.

Äthylester. Entstand quantitativ beim Stehenlassen des Chlorids mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols. Bei der Verseifung erhielt man die *cis*-Säure zurück.

II. 1,2-Cyclohexandiole und deren Acetate

Ein Teil des *cis*-Diols wurde durch Oxydation von Cyclohexen mit Kaliumpermanganat gewonnen. Für die Darstellung größerer Mengen erwies es sich jedoch bequemer, ein käufliches Gemisch der beiden Isomeren nach der Vorschrift von Derx[1]) mit Hilfe von Aceton in seine Bestandteile zu zerlegen. Aus 40 g Diolgemisch, 519 g Aceton und 4 Liter = 6,5 g Chlorwasserstoff erhielt man 25 g Acetonverbindung der *cis*-Form. Unter gewöhnlichem Druck siedete die Substanz in Übereinstimmung mit der Angabe von Derx bei 182°, unter 24 mm bei 78°. Eine schwach gelbliche Färbung blieb trotz mehrfacher Destillation im Vakuum bestehen. Das aus dem Acetonderivat durch Erwärmen mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure in Freiheit gesetzte *cis*-Diol siedete unter 14 mm Druck bei 118°; sein Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 96°, statt 99°.

Die Menge des *trans*-Diols, die bei diesem Versuch gewonnen wurde, betrug 20 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther besaß die Substanz den richtigen Schmelzpunkt 104°; der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 120°.

Um die Diole in ihre Acetylderivate überzuführen, versetzte man sie unter Eiskühlung vorsichtig mit etwa der $1^1/_2$ fachen Menge Acetylchlorid und ließ die Mischungen 2 Tage stehen. Dann verjagte man das überschüssige Acetylchlorid, schüttelte mit verdünnter Sodalösung durch, trocknete in Äther und rektifizierte zum Schluß. Das *cis*-Derivat war schwach gelblich gefärbt und siedete unter 15 mm Druck bei 120°. Das *trans*-Isomere war farblos und roch angenehm; sein Siedepunkt lag unter 14 mm bei 123°.

Brunel[2]), der die Substanz durch Erhitzen des Diols mit Essigsäureanhydrid gewonnen hatte, fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 253°.

Als man die Acetate 2 Tage mit alkoholischer Lauge stehen ließ, wurde aus jedem das entsprechende Diol in reinem Zustande zurückgewonnen.

---

[1]) Rec. **41**, 330 (1922).
[2]) A. ch. [8] **6**, 248 (1905).

III. Beobachtungsmaterial

In den folgenden beiden Tabellen sind die Daten derjenigen Bestimmungsreihen zusammengestellt, aus denen die Werte der Tabellen I und II berechnet wurden. Nur die Versuchsdaten für die Bestimmung der spez. Zähigkeit sind der

Tabelle III: 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t °	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t	Be
I, 3	*trans*-Carbinol	$C_7H_{14}O'$	114,11	14,2	0,9305	1,46075	1,46317	1,46893	1,47379	33,
4				15,5	0,9299	1,46205	1,46436	1,47013	1,47478	
5				17,5	0,9284	1,46066	1,46317	1,46865	1,47351	
II, 3	*cis*-Carbinol	$C_7H_{14}O'$	114,11	14,3	0,9388	1,46442	1,46723	1,47250	1,47725	33,
III, 2	*trans*-Acetat	$C_9H_{16}O'O''$	156,13	16,9	0,9496	1,43770	1,44015	1,44547	1,45009	43,
IV, 2	*cis*-Acetat	$C_9H_{16}O'O''$	156,13	17,8	0,9488	1,43880	1,44156	1,44657	1,45119	43,
V, 1	Chlorid	$C_7H_{13}Cl$	132,56	18,4	0,9700	1,45598	1,45870	1,46439	1,46948	37,
2				16,5	0,9734	1,45817	1,46088	1,46666	1,47154	
3				12,0	0,9785	1,45935	1,46227	1,46774	1,47271	
VI, 1	Jodid	$C_7H_{13}J$	224,02	21,1	0,5301	1,53312	1,53737	1,54770	1,55661	44,
2				20,8	1,5267	1,53279	1,53696	1,54737	1,55627	
VII	*trans*-Hexahydro-o-toluylsäure	$C_8H_{14}O'O''$	142,11	78,2	*0,9564*	*1,43501*	*1,43731*	*1,44287*	*1,44686*	38,
VIII, 1	*cis*-Hexahydro-o-toluylsäure	$C_8H_{14}O'O''$	142,11	77,7	*0,9634*	*1,43451*	*1,43691*	*1,44238*	*1,44716*	38,
2				20,1	1,0094	1,45528	1,45770	1,46340	1,46820	
3				22,8	1,0060	1,45390	1,45632	1,46203	1,46684	
4				18,1	1,0158	1,45967	1,46218	1,46797	1,47285	
IX, 1	*trans*-Säurechlorid	$C_8H_{13}O''Cl^{Ac}$	160,56	18,0	1,0489	1,46354	1,46635	1,47262	1,47807	42,
2				18,0	1,0474	1,46294	1,46635	1,47202	1,47747	
X, 1	*cis*-Säurechlorid	$C_8H_{13}O''Cl^{Ac}$	160,56	20,0	1,0483	1,46344	1,46616	1,47242	1,47786	42,
2				16,3	1,0523	1,46493	1,46802	1,47398	1,47932	
3				20,3	1,0485	1,46334	1,46606	1,47242	1,47767	
4				16,8	1,0497	1,46413	1,46704	1,47310	1,47863	
XI, 1	*trans*-Säureäthylester	$C_{10}H_{18}O'O''$	170,14	17,8	0,9393	1,43848	1,44096	1,44648	1,45103	47,
2				13,6	0,9430	1,44020	1,44366	1,44814	1,45285	
XII, 1	*cis*-Säureäthylester	$C_{10}H_{18}O'O''$	170,14	21,1	0,9376	1,43801	1,44028	1,44569	1,45021	47,
2				17,6	0,9394	1,43931	1,44166	1,44707	1,45149	

Raumersparnis halber fortgelassen worden. Gearbeitet wurde mit einem Ostwaldschen Viscosimeter, das mit Wasser bei 25,0°, 60,0° und 90,1° geeicht wurde, und zwar wurden die Auslaufzeiten für 2, 2,25, 2,5, 3, 4 und 5 ccm bis auf Zehntel Sekunden bestimmt. Die Dichten sind, wie üblich, auf den luftleeren Raum reduziert.

Tabelle III: 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	E ($M_\gamma - M_\alpha$)	Nr.
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
,47379	33,71	33,64	33,85	33,79	0,50	0,51	0,81	0,81	−0,07	−0,06	+0,01	±0,00	I, 3
,47478		33,74		33,88		0,51		0,80	+0,03	+0,03	+0,01	−0,01	4
,47351		33,71		33,86		0,50		0,80	±0,00	+0,01	±0,00	−0,01	5
,47725	33,71	33,57	33,85	33,74	0,50	0,50	0,81	0,79	−0,14	−0,11	±0,00	−0,02	II, 3
,45009	43,02	43,13	43,21	43,35	0,66	0,67	1,07	1,06	+0,11	+0,14	+0,01	−0,01	III, 2
,45119	43,02	43,27	43,21	43,50	0,66	0,66	1,07	1,05	+0,25	+0,29	±0,00	−0,02	IV, 2
,46948	37,03	37,15	37,19	37,34	0,58	0,59	0,94	0,94	+0,12	+0,15	+0,01	±0,00	V, 1
,47154		37,17		37,36		0,59		0,93	+0,14	+0,17	+0,01	−0,01	2
,47271		37,06		37,26		0,58		0,92	+0,03	+0,07	±0,00	−0,02	3
,55661	44,85	45,45	45,13	45,75	0,95	1,03	1,55	1,66	+0,60	+0,62	+0,08	+0,11	VI, 1
,55627		45,53		45,82		1,03		1,66	+0,68	+0,69	+0,08	+0,11	2
,44686	38,31	*38,77*	38,48	*38,95*	0,58	*0,61*	0,95	*0,92*	*+0,46*	*+0,47*	*+0,03*	*−0,03*	VII
,44716	38,31	*38,45*	38,48	*38,64*	0,58	*0,59*	0,95	*0,97*	*+0,14*	*+0,16*	*+0,01*	*+0,02*	VIII, 1
,46820		38,22		38,39		0,59		0,93	−0,09	−0,09	+0,01	−0,02	2
,46684		38,25		38,42		0,59		0,93	−0,06	−0,06	+0,01	−0,02	3
,47285		38,29		38,47		0,60		0,94	−0,02	−0,01	+0,02	−0,01	4
,47807	42,00	42,20	42,19	42,42	0,68	0,71	1,11	1,14	+0,20	+0,23	+0,03	+0,03	IX, 1
,47747		42,22		42,48		0,71		1,13	+0,22	+0,29	+0,03	+0,02	2
,47786	42,00	42,22	42,19	42,43	0,68	0,70	1,11	1,12	+0,22	+0,24	+0,02	+0,01	X, 1
,47932		42,18		42,42		0,70		1,11	+0,18	+0,23	+0,02	±0,00	2
,47767		42,20		42,42		0,71		1,12	+0,20	+0,23	+0,03	+0,01	3
,47863		42,22		42,44		0,70		1,13	+0,22	+0,25	+0,02	+0,02	4
,45103	47,62	47,59	47,83	47,83	0,73	0,76	1,18	1,18	−0,03	±0,00	+0,03	±0,00	XI, 1
,45285		47,57		47,88		0,74		1,18	−0,05	+0,05	+0,01	±0,00	2
,45021	47,62	47,64	47,83	47,85	0,73	0,72	1,18	1,15	+0,02	+0,02	−0,01	−0,03	XII, 1
,45149		47,67		47,89		0,73		1,14	+0,05	+0,06	±0,00	−0,04	2

Tabelle IV: 1,2-Cyclohexandiole und Derivate

Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t °	d_4^t	n_a^t	n_{He}^t
1	Acetonverbindung des *cis*-Diols	100	$C_9H_{16}O_2'$	156,13	13,8	0,9851	1,44836	1,450
2	*cis*-Diol	100	$C_6H_{12}O_2'$	116,10	101,1	*1,0318*	*1,45500*	*1,457*
		100			101,3	*1,0297*	*1,45480*	*1,456*
		13,723			19,9	1,0962	1,59894	1,606
	Chinolin	100			19,9	1,0946	1,61743	1,626
3	*trans*-Diol	11,300	$C_6H_{12}O_2'$	116,10	19,8	1,0951	1,60367	1,611
	Chinolin	100			19,8	1,0940	1,61867	1,627
4	*cis*-Diacetat	100	$C_{10}H_{16}O_2'O_2''$	200,13	20,5	1,0893	1,44738	1,449
		100			21,5	1,0897	1,44708	1,449
5	*trans*-Diacetat	100	$C_{10}H_{16}O_2'O_2''$	200,13	20,0	1,0771	1,44425	1,446
		100			20,1	1,0769	1,44415	1,446

Tabelle IV: 1,2-Cyclohexandiole und Derivate

n^t_{He}	n^t_β	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	Nr.
1,45069	1,45621	42,47	42,46	42,65	42,65	0,61	0,64	−0,01	±0,00	+0,03	1
1,45726	*1,46287*	30,63	*30,53*	30,76	*30,66*	0,44	*0,45*	*−0,10*	*−0,10*	*+0,01*	2
1,45697	*1,46248*		*30,58*		*30,71*		*0,44*	*−0,05*	*−0,05*	*±0,00*	
1,60674	1,62641		30,16		30,34		0,42	−0,47	−0,42	−0,02	
1,62603	1,64836										
1,61162	1,63203	30,63	30,45	30,76	30,63	0,44	0,48	−0,18	−0,13	+0,04	3
1,62727	1,64977										
1,44971	1,45534	49,27	49,12	49,51	49,35	0,75	0,76	−0,15	−0,16	+0,01	4
1,44942	1,45496		49,08		49,30		0,75	−0,19	−0,21	±0,00	
1,44650	1,45206	49,27	49,38	49,51	49,60	0,75	0,75	+0,11	+0,09	±0,00	5
1,44630	1,45176		49,38		49,59		0,73	+0,11	+0,08	−0,02	[1]

[1] n^t_γ = 1,45674.

Über die Zusammensetzung des Mandelöls

Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl

Von **A. Heiduschka** und **C. Wiesemann**

(Eingegangen am 22. November 1929)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich in der Hauptsache mit dem Mandelöl. In Anbetracht der häufigen Verfälschung des Mandelöls durch Aprikosenkernöl erschien es uns jedoch von Wichtigkeit, auch das Aprikosenkernöl in den Kreis unserer Untersuchungen einzubeziehen, und seine Zusammensetzung möglichst weitgehend sicherzustellen. Hierbei leitete uns die Absicht, durch Vergleich beider Öle Grundlagen für ihre Unterscheidung zu finden. Denn trotz der weitgehenden Verwendung beider Öle, besonders in der Technik, besteht die merkwürdige Tatsache, daß die über sie vorhandenen Angaben in der Literatur nur sehr unvollständig und mangelhaft sind.

Die zur Untersuchung verwendeten Öle wurden von der Firma Gehe & Co. A.-G. Dresden geliefert.

Bereits vor fast 100 Jahren versuchte Gusserow[1]), die Bestandteile des Mandelöls zu erforschen. Nach seinen Befunden soll es kein Stearin enthalten und hauptsächlich aus Triolein bestehen. Viel später gelang es dann Hazura[2]), durch Anwendung seiner Bromierungsmethode aus den flüssigen Fettsäuren verschiedener Öle, darunter auch des Mandelöls, die Linolsäure und die Ölsäure als Bromadditionsprodukte zu isolieren. Jedoch wurde von ihm kein Weg angegeben, diese ungesättigten Fettsäuren auch nur annähernd quantitativ abzuscheiden. Nach seinen Untersuchungen sind im Mandelöl „ziemlich bedeutende Mengen" Linolsäure vorhanden. Erst Farnsteiner[3]) benutzte Hazuras Bromierungsmethode zur

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Anal. d. Fette u. Wachsarten, 1908, S. 776.
[2]) Monatsh. **10**, 247 (1899).
[3]) Z. f. Nahr. u. Genußm. 1899.

annähernd quantitativen Trennung der ungesättigten Säuren. Er fand, daß die Bromide der Linolsäure im Gegensatz zu denen der Ölsäure in eiskaltem Petroläther fast unlöslich seien. Zu diesen seinen Versuchen verwendete er auch das Mandelöl und stellte in ihm 5,97 % Linolsäure fest.

Seitdem trat ein Stillstand in der Erforschung der Natur des Mandelöls ein. Man beschränkte sich lediglich auf die Bestimmung der physikalischen und chemischen Kennzahlen des Öls und seiner Gesamtfettsäuren.

Neuerdings hat Kaufmann[1]) der großen Reihe der Kennzahlen eine weitere hinzugefügt: die rhodanometrische Jodzahl. Er stellte fest, daß sich freies Rhodan an einfach ungesättigte Fettsäuren oder deren Glyceride, gleich dem Jod, quantitativ anzulagern vermag, an doppelt ungesättigte jedoch nur zur Hälfte. Mit Benutzung von Jodzahl und rhodanometrischer Jodzahl errechnete er nun die Zusammensetzung von natürlichen Fetten, die aus zwei ungesättigten und einem gesättigten Bestandteil oder aus drei ungesättigten Bestandteilen zusammengesetzt waren. Seine Angaben über das Mengenverhältnis der ungesättigten Bestandteile des Mandelöls lauten:

Ölsäure . . .	83,73 %
Linolsäure . .	14,77 „

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Angaben über die Zusammensetzung des Mandelöls sehr verschieden und sehr unvollständig sind.

Die nun von uns ausgeführte Untersuchung über die Zusammensetzung des Mandelöls ergab folgende Befunde:

Das verwendete Öl besaß hellgelbe Farbe, sein Geruch und Geschmack waren mild und angenehm.

Kennzahlen:

Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	0,9180
Refraktion bei 25°	65,3
Refraktion bei 40°	57,4
Optische Drehung im 100 mm-Rohr	−0,07°
Verseifungszahl	188,8
Jodzahl	99,36
Hehnersche Zahl	94,22
Reichert-Meißlsche Zahl . . .	0,00

[1]) Z. f. Lebensm. **51**, 15 (1926).

Polenskesche Zahl	0,00
Säurezahl	1,24
Acetylzahl	5,66
Unverseifbares	0,50

Aus diesen Konstanten konnten bereits wichtige Schlüsse für das Wesen des Mandelöls gezogen werden. Die Werte für die Reichert-Meißlsche und für die Polenskesche Zahl ließen erkennen, daß flüchtige wasserlösliche und flüchtige wasserunlösliche Fettsäuren nicht vorhanden sein konnten. Aus der Acetylzahl mit dem sehr niedrigen Werte von 5,61 durfte man entnehmen, daß freie alkoholische Hydroxylgruppen höchstens spurenweise vertreten sein konnten. Die hohe Jodzahl deutete darauf hin, daß außer der Ölsäure noch andere ungesättigte Fettsäuren Bestandteile des Mandelöls sein mußten.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der festen und flüssigen Fettsäuren wurde erstens nach der Vorschrift von Twitchell[1]), und zweitens gleichfalls nach Twitchell, jedoch mit einer von uns ausprobierten Verfeinerung der Methode vorgenommen.

Twitchells Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Die alkoholische Lösung (Alkohol 95 prozent.) der Fettsäuren wird mit einer unzureichenden Menge alkoholischen 1,5 prozent. Bleiacetats gefällt, so daß alle festen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren als Bleisalze ausfallen, während die flüssigen Säuren zum größten Teile als solche, zum übrigen Teile als Bleisalze in Lösung bleiben. Die gefällten Bleisalze werden 1 mal aus 100 ccm 95 prozent. Alkohol unter Zusatz von 0,5 ccm Eisessig umkrystallisiert. Der Eisessigzusatz bezweckt hierbei, daß gebildete Bleidoppelsalze von gesättigten und ungesättigten Säuren beseitigt werden.

Trotz strengster Einhaltung der Twitchellschen Vorschrift besaßen die über die Bleisalze isolierten festen Fettsäuren eine beträchtliche Jodzahl (36,00—55,32). Für diesen Jodzahlbefund gab es nun zwei Erklärungen:

Entweder waren unter den erhaltenen festen Säuren feste ungesättigte vorhanden, oder den festen Säuren waren noch flüssige ungesättigte beigemengt. In diesem Falle würde die

---

[1]) Eng. 13, 806 (1921).

Twitchellsche Trennung über die Bleisalze nicht quantitativ verlaufen sein.

Um hierüber Klarheit zu bekommen, wurden Versuche angestellt, denen der Gedanke zugrunde lag, die nach Twitchell gewonnenen festen Bleiseifen durch mehrfache Umkrystallisierung einer weiteren Reinigung zu unterziehen und das Fortschreiten des Reinigungsprozesses durch Bestimmung der Jodzahl der nach jeder Krystallisation freigelegten Fettsäuren genau zu verfolgen.

Es zeigte sich, daß durch dreimalige Umkrystallisierung der festen Bleiseifen feste Säuren isoliert wurden, die die Jodzahl 0 besaßen, also ausschließlich aus gesättigten Fettsäuren bestanden, und deren Gehalt prozentual beträchtlich zurückgegangen war.

War es nun durch diese dreimalige Umkrystallisierung wirklich gelungen, eine vollständig quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren herbeizuführen? Waren nicht etwa außer den flüssigen ungesättigten Säuren auch feste gesättigte in der alkoholischen Mutterlauge gelöst geblieben? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die zuletzt erhaltenen reinen gesättigten Fettsäuren nochmals, also einer vierten Bleisalzumkrystallisierung nach Twitchell unterworfen, hierauf wieder freigelegt und bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die in Form ihrer Bleiseifen viermal umkrystallisierten festen Säuren keinen Mengenunterschied im Vergleich zu den dreifach umkrystallisierten zeigten. Hiermit war der Beweis erbracht, daß bereits durch dreimalige Umkrystallisierung der Bleisalze eine quantitative Trennung der festen und ungesättigten Säuren erfolgt war.

Für das Mandelöl ergab die verbesserte Trennungsmethode folgende Zusammensetzung der Fettsäuren:

feste Säuren	3,10 %
flüssige Säuren . . .	96,32 „

Die festen Säuren besaßen die Jodzahl 0. Demnach waren die festen Säuren und die gesättigten Säuren identisch. Da sich nun der Gehalt eines Öls an gesättigten Fettsäuren (G) aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren (J_1) und derjenigen der flüssigen Fettsäuren (J_2) nach folgender Formel berechnen läßt:

$$\frac{100 - G}{100} = \frac{J_1}{J_2}, \quad \text{somit} \quad G = \frac{100\,(J_2 - J_1)}{100},$$

so gewann man durch diese Berechnung eine weitere Kontrolle des auf experimentellem Wege gefundenen Wertes der gesättigten Fettsäuren. Im vorliegenden Falle ergab sich durch Einsetzung der zugehörigen Werte, nämlich 104,7 für die Jodzahl der Gesamtfettsäuren und 108,0 für die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, in die Gleichung der Gehalt an gesättigten Fettsäuren zu

$$G = \frac{100\,(108{,}0 - 104{,}7)}{100} = 3{,}05\ \%.$$

Der berechnete Wert stimmte also mit dem experimentell gefundenen von 3,10 % überein.

Zur völligen Erkennung der festen Säuren trugen die Bestimmungen des Schmelzpunktes und des mittleren Molekulargewichts bei. Die Ergebnisse waren folgende:

Schmelzpunkt	62,1°
Mittleres Molekulargewicht	256,40

Diese Zahlen stimmen praktisch mit den für Palmitinsäure in der Literatur angegebenen (Schmp. 62,6°, Mol.-Gew. 256,25) überein. Es darf daher mit Bestimmtheit angenommen werden, daß die gesättigten Fettsäuren des Mandelöls lediglich aus Palmitinsäure bestehen.

Zur Identifizierung der flüssigen Fettsäuren des Mandelöls wurde zur Prüfung auf höher ungesättigte Säuren, insbesondere Linolensäure, die Bestimmung der von Hehner und Mitchell[1]) ausgearbeiteten und von Eibner und Muggenthaler[2]) verfeinerten Hexabromidzahl ausgeführt.

Das Ergebnis war, daß in dem Gemisch der flüssigen Fettsäuren des Mandelöls Linolensäure und noch höher ungesättigte Fettsäuren nicht nachgewiesen werden konnten. Somit konnten in den flüssigen Säuren also nur noch ein- und zweifach ungesättigte Fettsäuren enthalten sein. Zu ihrer Trennung wurde wiederum die Bromierungsmethode nach Hazura angewendet.

---

[1]) **Analyst 23**, 313 (1898).
[2]) **Farbenz. 18**, 131 (1912); Chem. Zentralbl. **1913**, I, 567.

Aus den erhaltenen Bromadditionsprodukten, die noch auf ihren Schmelzpunkt, Bromgehalt und ihr mittleres Molekulargewicht untersucht wurden, ergab sich für die flüssigen Säuren des Mandelöls folgende Zusammensetzung:

Ölsäure	79,47 %
Linolsäure	20,53 „

Die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren des Mandelöls gestaltete sich schließlich folgendermaßen:

Palmitinsäure	3,10 %
Ölsäure	77,00 „
Linolsäure	19,90 „
	100,00 %

Praktischer Teil

Bestimmung des Glycerins nach Shukoff und Schestakoff[1])

Das Verfahren beruht darauf, daß freies Glycerin mit pulverförmigem, trockenem Natriumsulfat gemischt und dann mit trockenem Aceton im Soxhletschen Apparat vollständig extrahiert wird. Das bei der Ausführung der Hehnerzahlbestimmung erhaltene saure Glycerinwasser wurde mit Pottasche schwach alkalisch gemacht und bei höchstens 80° zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 g trockenem Natriumsulfat vermischt, und das erhaltene fast trockene Pulver in einem Soxhletschen Apparat (mit Glasschliffen) mit durch ausgeglühte Pottasche getrocknetem Aceton 4 Stunden lang extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Glycerin 4 Stunden lang bei 75° bis höchstens 80° getrocknet, erkalten gelassen und gewogen. 3,1155 g Mandelöl wurden angewendet, die gefundene Menge Glycerin betrug 0,3115 g oder 10,00 % der Einwage.

Trennung und quantitative Bestimmung der festen und der flüssigen Fettsäuren

A. Twitchellsches Bleisalz–Alkohol-Verfahren

a) Feste Säuren: Vom Gesamtfettsäuregemisch wurden ungefähr 10 g genau abgewogen und in 50 ccm heißem 95-

[1]) Z. f. angew. Chem. 18, 294 (1905).

prozent. Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine heiße Lösung von etwa 1,5 g Bleiacetat in 50 ccm 95 prozent. Alkohol zugesetzt. Das Gemisch wurde langsam erkalten und über Nacht stehen gelassen. Die gefällten Bleisalze wurden hierauf gut abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol von 15° gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar blieb. Dann wurde der Niederschlag in das Fällungsgefäß zurückgespült, mit 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erbitzt, langsam erkalten und mehrere Stunden bei 15° stehen gelassen. Die umkrystallisierten Bleiseifen wurden wieder wie oben filtriert und ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die nun frei gewordenen Fettsäuren wurden in Äther gelöst und nach der Schichtentrennung mit Wasser gewaschen, bis dieses gegen Methylorange neutral reagierte. Zuletzt wurde die Fettsäurenlösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther unter Durchleitung von Kohlensäure abdestilliert, und die zurückbleibenden festen, rein weißen, kristallinischen Fettsäuren gewogen. Die Ergebnisse von drei Versuchen waren folgende:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,2030 g	0,6980 g	6,84
2. Versuch . .	10,1000 g	0,4540 g	4,50
3. Versuch . .	10,0840 g	0,4578 g	4,54

Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $^1/_{10}$-Thiosulfatlsg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,2630 g	11,46 ccm	55,32
2. Versuch . .	0,1080 g	3,06 ccm	36,00
3. Versuch . .	0,1130 g	3,25 ccm	36,53

b) Flüssige Säuren: Die beiden alkoholischen Filtrate, die von der Fällung und Umkrystallisierung der Bleisalze der festen Säuren herstammten und die flüssigen Fettsäuren enthalten mußten, wurden vereinigt, und aus ihnen der Alkohol im Wasserbade unter Durchleitung von Kohlensäure vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende Gemisch von flüssigen Säuren wurde mit verdünnter Salpetersäure versetzt, um aus möglicherweise vorhandenen Bleisalzen die Fettsäuren freizulegen, und alsdann in Äther gelöst. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die Fettsäurenlösung mit Wasser gewaschen, bis dieses

gegen Methylorange neutral reagierte, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagung des Lösungsmittels in einem nur 60° warmem Wasserbade und unter Durchleitung von Kohlensäure wurden schließlich die zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren im Vakuumexsiccator erkalten gelassen und gewogen. Die gefundene Menge an flüssigen Fettsäuren betrug:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge flüssige Säuren	Prozente flüssige Säuren
1. Versuch . .	10,2030 g	9,4940 g	92,80
2. Versuch . .	10,1000 g	9,8520 g	95,32
3. Versuch . .	10,0840 g	9,5870 g	95,07

B. Verfeinerung des Twitchellschen Bleisalz-Alkohol-Verfahrens durch mehrmalige Umkrystallisierung der alkoholunlöslichen Bleisalze

a) Feste Säuren: 1. Zweifache Umkrystallisierung: Um den Reinheitsgrad der nach Twitchell erhaltenen festen Säuren zu prüfen, wurden von neuem etwa 10 g des Gesamtfettsäurengemisches genau abgewogen. Die Trennung der festen und der flüssigen Säuren wurde bis zur Umkrystallisierung der Bleisalze genau nach der Vorschrift von Twitchell ausgeführt. Anstatt aber nun nach dem einmaligen Umkrystallisieren die Freilegung der festen Säuren vorzunehmen, wurden die Bleisalze nach gutem Absaugen und kurzem Auswaschen mit 95 prozent. Alkohol wieder in das Fällungsgefäß zurückgespült, alsdann mit 100 ccm 95 prozent. Alkohol und 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erhitzt, langsam erkalten und mehrere Stunden bei 15° stehen gelassen. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert, gut abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wurde. Die festen Säuren wurden nun wie oben durch Salpetersäure freigelegt, in Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel wieder befreit und gewogen. Die Ergebnisse von zwei Parallelversuchen waren folgende:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,0370 g	0,3663 g	3,65
2. Versuch . .	10,0240 g	0,3719 g	3,71

Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $^1/_{10}$-Thiosulfatlsg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,1430 g	1,43 ccm	12,70
2. Versuch . .	0,1190 g	1,20 ccm	12,81

2. Dreifache Umkrystallisierung: Dieses niedriger als nach dem ursprünglichen Twitchellschen Verfahren gefundene Resultat gab Veranlassung, die Fettsäurentrennung mit neu abgewogenen Mengen Gesamtfettsäuren nochmals durchzuführen und dabei die Umkrystallisierung der Bleiseifen dreimal vorzunehmen. Die Versuche führten zu folgendem Ergebnis:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,0170 g	0,3085 g	3,08
2. Versuch . .	10,0500 g	0,3136 g	3,12

Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $^1/_{10}$-Thiosulfatlsg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,1230 g	0,00 ccm	0,00
2. Versuch . .	0,1350 g	0,14 ccm	0,13

Diese Jodzahlen bewiesen, daß in den so gewonnenen festen Säuren keine ungesättigten mehr vorhanden sein konnten, insbesondere keine festen ungesättigten. Die beträchtlichen Jodzahlen der nach nur einmaliger und doppelter Umkrystallisierung erhaltenen festen Säuren waren sicherlich darauf zurückzuführen, daß kleine Mengen flüssiger Säuren zwischen den einzelnen Bleisalzkrystallen festgehalten und durch kalten Alkohol nicht herausgelöst wurden.

Es war nun noch der Nachweis zu erbringen, daß die zuletzt durchgeführte Trennung auch wirklich quantitativ verlaufen war, denn es konnte angenommen werden, daß außer den flüssigen ungesättigten Säuren auch feste gesättigte in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst geblieben waren. Zu diesem Zwecke diente die im nächsten Abschnitt beschriebene weitere Verarbeitung.

3. Vierfache Umkrystallisierung: 10,5130 g Gesamtfettsäuren wurden abgewogen und über ihre Bleisalze getrennt. Die Fällung wurde hierbei viermal wiederholt. Die schließlich

isolierten festen Säuren betrugen 0,3312 g oder 3,15% der Einwage, also die gleiche Menge, die durch nur dreimalige Umkrystallisierung erhalten wurde.

b) Flüssige Säuren: Zur quantitativen Bestimmung der flüssigen Säuren wurden die vier alkoholischen Filtrate, die bei der Ausführung der dreimaligen Umkrystallisierung erhalten worden waren, vereinigt und nach der Vorschrift von Twitchell weiter behandelt. Die gefundene Menge an flüssigen Säuren betrug, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, im Mittelwerte 96,32%.

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge flüssige Säuren	Prozente flüssige Säuren
1. Versuch . .	10,0170 g	9,6400 g	96,21
2. Versuch . .	10,0500 g	9,6910 g	96,43

Ihre Jodzahl betrug 108,0.

Weitere Untersuchung der festen Fettsäuren

Zur Identifizierung der festen Säuren wurden die Bestimmungen des Schmelzpunktes und der Neutralisationszahl, aus welcher das mittlere Molekulargewicht berechnet werden konnte, ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende. Schmp. 62,1°.

Neutralisationszahl:

Angewandte Menge	0,0357 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge	13,92 ccm
Neutralisationszahl	218,85
Mittleres Molekulargewicht	256,40

Diese Werte stimmten mit den für Palmitinsäure theoretischen (Schmp. 62,6°, mittleres Mol.-Gew. 256,25) überein.

Untersuchung der flüssigen Fettsäuren

A. Prüfung auf drei- und mehrfach ungesättigte Fettsäuren

Zum Nachweis höher ungesättigter Fettsäuren wurde die Bestimmung der Hexabromidzahl folgendermaßen ausgeführt: Etwa 10 g der Gesamtfettsäuren wurden genau abgewogen und mit trockenem Äther zu 100 ccm gelöst. 20 ccm dieser ätherischen Fettsäurenlösung wurden auf −10° abgekühlt, dann wurde Brom in Tropfen zufließen gelassen, bis ein geringer

Überschuß hiervon vorhanden war. Nach 40 Minuten war die Bromierung zu Ende geführt. Es wurde dann noch 2 Minuten lang umgeschüttelt und 2 Stunden bei -5 bis -10^0 stehen gelassen. Da nach Ablauf dieser Zeit eine Abscheidung von ätherunlöslichen Bromidkrystallen nicht eingetreten war, war der Beweis erbracht, daß drei- und mehrfach ungesättigte Säuren im Mandelöl nicht vorhanden waren.

B. Trennung und annähernd quantitative Bestimmung der ein- und zweifach ungesättigten Fettsäuren

Die Bromierung der flüssigen Säuren nach dem Verfahren von **Hazura** wurde in folgender Weise vorgenommen: 5 g flüssige Fettsäuren wurden genau abgewogen, in 50 ccm leicht siedendem Petroläther gelöst und auf -10^0 abgekühlt. Dann wurde tropfenweise Brom zufließen gelassen, bis ein geringer Überschuß desselben an der bleibenden Braunfärbung zu erkennen war. Während der Bromierungsdauer trat zwar nur eine Trübung der Fettlösung ein, nach weiterem zweistündigen Stehen bei -5 bis -10^0 jedoch hatte sich ein beträchtlicher weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Petrolätherlösung wurde vom Niederschlag vorsichtig durch einen bei 110^0 getrockneten Glasfiltertrichter abdekantiert, mit auf -10^0 abgekühltem Petroläther auf das Filter geschlämmt und gut nachgewaschen. Die reinweißen Krystalle wurden noch eine Minute lang abgesaugt, 2 Stunden bei 80—85° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die Ergebnisse zweier Parallelversuche waren folgende:

	Angew. Menge flüssige Säuren	Gefund. Menge petrolätherunlösliche Bromide	Prozente
1. Versuch . .	5,0005 g	0,9980 g	19,96
2. Versuch . .	4,9510 g	0,9970 g	20,14

Das Petrolätherfiltrat wurde mit 3 prozent. Natriumthiosulfatlösung zur Befreiung von unverbrauchtem Brom mehrere Male ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreibung des Petroläthers unter Durchleiten von Kohlensäure wurden die Bromderivate im Vakuumexsiccator erkalten gelassen, gewogen und zunächst in Prozenten der Einwage angegeben.

	Angew. Menge flüssige Säuren	Gefund. Menge petrolätherlösliche	Prozente Bromide
1. Versuch . .	5,0005 g	7,4070 g	148,12
2. Versuch . .	4,9510 g	7,3480 g	148,41

C. Weitere Untersuchung der Bromadditionsprodukte

1. Petrolätherunlösliche Bromide: Zu ihrer Erkennung wurden folgende Bestimmungen vorgenommen. Schmelzpunkt: 113,5°.

Bromgehalt: 0,1410 g Bromide wurden abgewogen, die Menge an gefundenem Bromsilber betrug 0,1765 g, der Prozentgehalt an Brom 53,27%.

Neutralisationszahl:

Angewandte Menge	0,2570 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge	4,30 ccm
Neutralisationszahl	93,92
Mittleres Molekulargewicht	597,40

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, stimmten die gefundenen Werte mit den für Tetrabromstearinsäure theoretischen praktisch überein:

	Gefundene Werte	Für Tetrabromstearinsäure theoret. Werte
Schmelzpunkt	113,5°	114,0°
Bromgehalt	53,27%	53,33%
Neutralisationszahl	93,92	—
Mittleres Mol.-Gewicht . . .	597,40	599,94

Die Entbromung der Tetrabromfettsäuren wurde nach der Arbeitsweise von Grün und Janko[1]) ausgeführt: Etwa 1 g Tetrabromfettsäuren wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 g Zinkstaub am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurden 15 ccm 5/n-alkoholische Salzsäure so langsam zutropfen gelassen, daß das Zufließen ungefähr 20 Minuten dauerte, und noch weitere 20 Minuten im Sieden erhalten. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, das den Alkohol, den Chlorwasserstoff und die entstandenen Salze löste. Die abgeschiedenen entbromten Ester wurden in Äther gelöst, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen

[1]) Z. f. Dtsche Öl- u. Fettind. 41, 553 u. 572 (1921).

und nach der Schichtentrennung vom Lösungsmittel befreit. Die Verseifung der Ester und die Freilegung der Fettsäuren wurden nach den üblichen Verfahren ausgeführt.

Angewandte Menge	0,0860 g
Verbrauch an n/10-Thiosulfatlösung . .	12,20 ccm
Jodzahl	179,90

Die theoretische Jodzahl für Linolsäure beträgt 181,12.

Sämtliche zur Erkennung der petrolätherunlöslichen Bromide ausgeführten Versuche ließen also lediglich auf Bromderivate der Linolsäure schließen.

2. Petrolätherlösliche Bromide. Zur weiteren Erforschung dieser Bromide wurden die gleichen Kennzahlen bestimmt, wie dies bei den Tetrabromiden geschah. Die gefundenen Werte ergaben sich wie folgt:

Bromgehalt:

	Angew. Menge Bromide	Gef. Bromsilber	Prozente Brom
1. Versuch:	0,1645 g	0,1505 g	38,92
2. Versuch:	0,1585 g	0,1445 g	38,80

Neutralisationszahl:

Angewandte Menge	0,8300 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge . .	17,44 ccm
Neutralisationszahl	117,90
Mittleres Molekulargewicht . . .	475,90

Jodzahl der entbromten Fettsäuren:

	Angew. Menge	Verbrauch an n/10-Thiosulfatlösung	Jodzahl
1. Versuch:	0,2765 g	22,30 ccm	102,39
2. Versuch:	0,2395 g	19,20 ccm	101,67

Zum Vergleiche dieser Befunde mit den theoretischen Kennzahlen der Bromderivate der Ölsäure und der Linolsäure dienen folgende Nebeneinanderstellungen:

	Gef. Werte für petrolätherlösl. Bromide		Theoret. Werte für Ölsäure-dibromid	Linolsäure-tetrabromid
	1. Vers.	2. Vers.		
Bromgehalt . . .	38,92 %	38,80 %	36,18 %	53,33 %
Neutralisationszahl	117,90	—	126,90	93,52
Mittl. Mol.-Gew. .	475,90	—	442,11	599,94

	Gef. Werte für die entbromten Fettsäuren		Theoret. Jodzahl für	
	1. Vers.	2. Vers.	Ölsäure	Linolsäure
Jodzahl . .	102,39	101,67	89,93	181,12

Aus diesen Zahlen ging hervor, daß nur ein Gemisch von Di- und Tetrabromfettsäure vorliegen konnte, und zwar von Derivaten der Ölsäure und der Linolsäure. Denn nur diese beiden Säuren konnten nach allen mit dem vorliegenden Mandelöl bisher ausgeführten Versuchen noch in Betracht kommen.

D. Berechnung der quantitativen Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren.

1. Petrolätherunlösliche Bromide. Da der petrolätherunlösliche Teil der bromierten flüssigen Säuren nur aus dem Bromderivat der Linolsäure bestand, so läßt sich sein Gehalt an Linolsäure durch Multiplikation der gefundenen Prozente Tetrabromstearinsäure mit dem Faktor 0,4667 errechnen:

	Gefundene Menge Tetrabromstearinsäure	Berechnete Menge Linolsäure
1. Versuch:	19,96 %	9,31 %
2. Versuch:	20,14	9,40

2. Petrolätherlösliche Bromide. (Berechnung unter Zugrundelegung der gefundenen Menge Bromderivate und deren Bromgehalt.)

Der Prozentgehalt der Mischung an Dibromid (a) und an Tetrabromid (b) wird aus dem Bromgehalt (B) mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet:

$$a + b = 100$$

$$\frac{36{,}18\,a}{100} + \frac{53{,}33\,b}{100} = B.$$

Betrug nun der Bromgehalt bei dem ersten Versuche 38,92 %, bei dem zweiten Versuche 38,80 %, so ergeben sich folgende Werte:

1. Versuch:	$a = 84{,}02$ %;	$b = 15{,}98$ %
2. Versuch:	$a = 84{,}72$	$b = 15{,}28$

Betrugen weiterhin die petrolätherlöslichen Bromide (B) 148,12 % der Einwage bei dem ersten Versuche, und 148,41 %

der Einwage bei dem zweiten Versuche, so läßt sich nach den Formeln:

$$\frac{a \cdot R}{100} = \% \text{ Dibromid}; \quad \frac{b \cdot R}{100} = \% \text{ Tetrabromid}$$

berechnen, wieviel Prozente Ölsäuredibromid und Prozente Linolsäuretetrabromid aus den flüssigen Fettsäuren erhalten wurden:

1. Versuch: $\frac{84{,}02 \times 148{,}12}{100} = 124{,}46\,\%$ Dibromid,

$\frac{15{,}98 \times 148{,}12}{100} = 23{,}66\,\%$ Tetrabromid.

2. Versuch: $\frac{84{,}72 \times 148{,}41}{100} = 125{,}74\,\%$ Dibromid,

$\frac{15{,}28 \times 148{,}41}{100} = 22{,}67\,\%$ Tetrabromid.

Aus den Prozenten Dibromid ergibt sich der Gehalt der flüssigen Fettsäuren an Ölsäure durch Multiplizieren mit 0,6382, aus den Prozenten Tetrabromid der Gehalt an Linolsäure durch Multiplizieren mit 0,4667:

1. Versuch: $124{,}46 \times 0{,}6382 = 79{,}43\,\%$ Ölsäure,
$23{,}66 \times 0{,}4667 = 11{,}04\,\%$ Linolsäure.

3. Versuch: $125{,}74 \times 0{,}6382 = 80{,}25\,\%$ Ölsäure,
$22{,}67 \times 0{,}4667 = 10{,}58\,\%$ Linolsäure.

Die flüssigen Fettsäuren des Mandelöls setzen sich also zusammen aus:

	1. Versuch	2. Versuch	Mittelwert
Ölsäure	79,43 %	80,25 %	79,84 %
Linolsäure . . .	9,31 ..	9,40 „	20,62 „
	11,04 „	10,58 „	
			100,46 %

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

1. Das vorliegende Mandelöl besteht fast ausschließlich aus Triglyceriden der Palmitinsäure, der Ölsäure und der Linolsäure. Mono- und Diglyceride sind höchstens spurenweise vorhanden.

2. An freien Säuren ist nur eine sehr geringe Menge, 0,62 % (als Ölsäure berechnet), vorhanden.

3. Linolensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

4. Eine Verfeinerung der Twitchellschen Bleisalz-Alkoholmethode zur Trennung der festen und der flüssigen Fettsäuren, die darin besteht, daß durch dreimalige Umkrystallisierung der festen Bleisalze aus 95prozent. Alkohol eine vollständige Reinigung derselben von anhaftenden flüssigen Fettsäuren bewirkt wird, ermöglicht es, die festen und flüssigen Säuren völlig quantitativ zu trennen und zu bestimmen. Es wurden gefunden:

Feste Säuren	3,10%
Flüssige Säuren . . .	96,90 „

5. Die festen Säuren bestehen lediglich aus Palmitinsäure, die flüssigen Säuren bestehen aus:

Ölsäure	79,84%
Linolsäure	20,62 „

Die Zusammensetzung der Fettsäuren des untersuchten Mandelöls ist demnach folgende:

Palmitinsäure	3,10%
Ölsäure	77,00 „
Linolsäure	19,90 „
	100,00%

6. Unverseifbare Bestandteile sind in der geringen Menge von 0,50% enthalten.

Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl.

Die spärlichen Literaturangaben über das Aprikosenkernöl genügten nicht für einen Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl. Wir haben daher auch über die Zusammensetzung dieses Öls eine möglichst eingehende Untersuchung ausgeführt. Der Weg, der hierbei gegangen wurde, war der gleiche wie bei der Untersuchung des Mandelöls. Deswegen glauben wir, uns darauf beschränken zu dürfen, lediglich die hauptsächlichsten Untersuchungsbefunde von dem zur Verfügung gestandenen Aprikosenkernöl wiederzugeben und zwar für den Vergleich mit dem Mandelöl wohl am übersichtlichsten durch Nebeneinanderstellung der erhaltenen Befunde von beiden Ölen:

	Mandelöl	Aprikosenkernöl
Äußere Beschaffenheit	hellgelb	goldgelb
Geruch und Geschmack	mild, angenehm	schwach bitter, angenehm
Kennzahlen:		
Spez. Gewicht bei 15°	0,9180	0,9181
Refraktion bei 25°	65,3	65,9
Refraktion bei 40°	57,4	58,0
Optische Drehung	−0,07°	−0,07°
Jodzahl	99,36	101,60
Verseifungszahl	188,80	190,15
Hehnersche Zahl	94,22	93,07
Reichert-Meisslsche Zahl	0,00	0,06
Polenskesche Zahl	0,00	0,00
Säurezahl	1,24	3,26
Unverseifbares	0,50	0,43
Glycerin:		
a) Bestimmung nach Shukoff u. Schestakoff	10,00%	10,73%
b) aus der Esterzahl berechnet	10,26 „	10,46 „
Fettsäuren:		
Palmitinsäure	3,10 „	2,08 „
Ölsäure	77,00 „	79,39 „
Linolsäure	19,90 „	18,53 „
Linolensäure	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar

Vergleicht man die einzelnen Zahlenwerte der beiden Öle, so findet man, daß sie zum weitaus größten Teile miteinander übereinstimmen und nur sehr selten voneinander abweichen.

Die physikalischen und die meisten chemischen Konstanten zeigen zum Teil gar keine, zum Teil nur sehr geringe Unterschiede. Der Glyceringehalt und die unverseifbaren Bestandteile stimmen praktisch miteinander überein. Die qualitative Zusammensetzung der Fettsäuren ist vollkommen gleich, denn beide Öle bestehen aus Glyceriden der Palmitin-, Öl- und Linolsäure. Sogar in quantitativer Hinsicht treten hier nur unwesentliche Unterschiede hervor.

Relativ am weitesten weichen die beiden Öle einmal in bezug auf Farbe, Geruch und Geschmack voneinander ab, also Eigenschaften, die durch Sinnenprüfung festgestellt werden, und zweitens hinsichtlich ihres Gehalts an freier Säure. Die

Säurezahl des Aprikosenkernöls wurde beinahe dreimal so hoch als die des Mandelöls gefunden.

Obgleich nun die Säurezahl zur Kennzeichnung der Fette nicht herangezogen werden kann, sondern nur zur Ermittlung des Spaltungsgrades der Fette dient, versuchten wir sie doch für einen Vergleich zwischen unseren zwei Ölen nutzbar zu machen. Wir stellten Versuche darüber an, welchen Grad der Veränderung die Öle erleiden, wenn sie längere Zeit dem Luftsauerstoff und der Belichtung ausgesetzt werden, mit anderen Worten, welches der beiden Öle gegen das Ranzigwerden das standhaftere ist. Für diese Studien genügte eine Verfolgung der Veränderung der Säurezahl allein natürlich nicht. Wir nahmen daher noch die Jodzahl, die Refraktion und die Oxydationszahl hinzu. Kann die Säurezahl als Gradmesser für die Spaltung des Fettes in Fettsäuren und Glycerin, die sehr häufig dem eigentlichen Ranzigwerden vorangeht, angesehen werden, so werden durch ein Sinken der Jodzahl Polymerisationen und durch eine Erhöhung der Refraktion Oxydationen als Zeichen der Ranzigkeit von Fetten festgestellt. Die Oxydationszahl dient zur Bestimmung der beim Ranzigwerden eines Fettes entstehenden reduzierenden Stoffe, vor allem Aldehyde und superoxydische Verbindungen. Man bezeichnet als Oxydationszahl die Milligramme Sauerstoff, die zur Oxydation der in einem Dampfstrome aus 100 g Fett destillierenden Bestandteile nötig sind. Zuerst versuchte Mayrhofer[1]) die flüchtigen reduzierenden Verbindungen durch Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung zu bestimmen, später arbeitete Issoglio[2]) eine quantitative Methode aus, die auf der Oxydation in saurer Lösung beruht. Die Oxydationszahlen normaler Fette liegen nach Grün[3]) zwischen 3 und 10, bei ranzigen Fetten können sie bis 75 steigen.

Für diese Versuche wurden gleichzeitig viermal je 5 g Mandelöl und Aprikosenkernöl in offenen Glasschalen von 5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe 5 Monate lang der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt, und ihre Veränderung

[1]) Z. Nahrgsm. **1**, 552 (1898).
[2]) Ann. di Chim. appl. **22**, 117 (1917).
[3]) Grün, Anal. d. Fette **1**. 336.

bezüglich der Säurezahl, Refraktion und Jodzahl nach Verlauf von je 1—2 Monaten festgestellt. Für die Bestimmung der Oxydationszahl wurden zweimal je 25 g Öl zum Ranzigwerden angesetzt, nach dreimonatigem Stehen ihre Oxydationszahlen bestimmt und mit den entsprechenden Werten der frischen, im Dunkeln gut verschlossen gehaltenen Öle verglichen.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Das Mandelöl verlor seine hellgelbe Farbe bereits nach zehntägigem Stehen und wurde vollständig farblos.

Bei dem Aprikosenkernöl, das eine kräftiger gelbe Farbe besaß, dauerte dieser Vorgang 20 Tage. Hinsichtlich ihres Flüssigkeitsgrades veränderten sich beide Öle beträchtlich. Im frischen Zustande leicht flüssig, wurden sie von Woche zu Woche zähflüssiger, und hatten nach 5 Monaten eine fast vaselinartige Konsistenz angenommen. Ihr Geruch und Geschmack waren schon nach 10 Tagen typisch ranzig. Die Veränderungen, die Refraktion, Jodzahl und Säurezahl im Verlaufe des Ranzigwerdens erlitten, sind nachstehend übersichtlich zusammengestellt:

	Mandelöl	Aprikosenkernöl
Refraktion bei 25°:		
in frischem Zustand	65,3	65,9
nach einem Monat	65,5	66,0
nach 3 Monaten	66,0	66,5
nach 4 „	66,4	67,3
nach 5 „	66,7	68,0
Jodzahl:		
in frischem Zustand	99,36	101,60
nach einem Monat	86,74	85,20
nach 3 Monaten	56,45	66,89
nach 4 „	53,84	61,24
nach 5 „	50,31	46,88
Säurezahl:		
in frischem Zustand	1,24	3,26
nach einem Monat	1,96	3,51
nach 3 Monaten	8,73	8,42
nach 4 „	11,63	9,95
nach 5 „	14,96	16,36

Die Ausführung wurde nach Grün folgendermaßen vorgenommen: 25 g jeder für diesen Versuch bestimmten Probe

wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und mit Wasserdampf in der Weise behandelt, daß in 10 Minuten etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestillierten. 10 ccm des gut durchgemischten Destillats wurden mit 50 ccm Wasser, 10 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm n/100-Permanganatlösung in einem Kolben mit aufgeschliffenem Kühler 5 Minuten zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 ccm n/100 Oxalsäure versetzt und mit Permanganatlösung zu Ende titriert. Daneben wurde ein blinder Versuch ausgeführt.

War die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung beim Hauptversuche N, beim blinden Versuche n, die abgewogene Menge Öl P, so war die Oxydationszahl

$$x = \frac{(N - n)\,80}{P}\,.$$

Die erhaltenen Befunde waren folgende:

a) In frischem Zustande

	Mandelöl	Aprikosenkernöl
Angewandte Menge	25 g	25 g
Verbrauch an n/100-$KMnO_4$ . .	3,45 ccm	2,70 ccm
Oxydationszahl	11,04	8,64

b) Nach 3 Monaten

Angewandte Menge	25 g	25 g
Verbrauch an n/100-$KMnO_4$ . .	22,70 ccm	17,85 ccm
Oxydationszahl	181,60	142,80

Beim Vergleichen der vorstehenden Befunde erkennt man, daß beide Öle durch Einwirkung von Luft und Licht stark verändert werden. Der Zerstörung seines Farbstoffs widersetzte sich anfangs das Aprikosenkernöl zäher als das Mandelöl; der Grund hierfür liegt sicherlich darin, daß ersteres eine von Haus aus intensivere Farbe besaß. Nahezu übereinstimmend findet man den Grad der Erhöhung der Säurezahl und der Refraktion sowie der Erniedrigung der Jodzahl. Hinsichtlich der Menge der gebildeten reduzierenden Stoffe, wofür die Oxydationszahl der Gradmesser ist, ist der Unterschied zwischen den beiden Ölen größer. Hier weichen die für die frischen Öle gefundenen Werte nur wenig voneinander ab, hingegen für die 3 Monate lang stehen gelassenen Öle ziemlich beträchtlich. Bedenkt man aber, daß der von Grün für die

Oxydationszahl angegebene Höchstgrenzwert von 75 von dem Mandelöl um weit mehr als das Doppelte und von dem Aprikosenkernöl um fast das Doppelte überstiegen war, so erscheint auch dieser Unterschied zwischen beiden Ölen zu gering, um für einen Vergleich zwischen ihnen von Bedeutung zu sein.

Bisher dienen zur Identifizierung dieser zwei Öle einige Farbenreaktionen. Die am häufigsten angewendeten sind die von Kreis[1]) und Bellier[2]), die darauf beruhen, daß gleiche Volumina Öl, 0,10 prozent. ätherischer Phloroglucinlösung bzw. gesättigter Resorcinlösung in Benzol und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 gemischt werden. Hierbei gibt Aprikosenkernöl eine intensive Rotfärbung, Mandelöl eine schwache Lachsfärbung. Nach unseren Feststellungen treten diese Reaktionen nur bei frischen Ölen ein, ranzige Öle geben gleichartige, schmutzigbraune Massen. Da nun diese Farbenreaktionen Funktionen der in den Ölen als Begleitstoffe vorhandenen Pflanzenfarbstoffe zu sein scheinen, müssen sie natürlich bei ranzigen Ölen, bei denen zum Teil oder gänzlich ihre Farbe zerstört ist, versagen.

Die an vorstehende vergleichende Untersuchungen geknüpfte Hoffnung, vielleicht einen neuen Weg oder eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung von Mandelöl und Aprikosenkernöl aufzufinden, hat sich somit leider nicht erfüllt.

---

[1]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Aufl., S. 27; Chem.-Ztg. **26**, 897 (1902).

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **41**, 63 (1903).

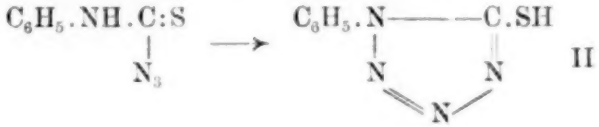
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über Tetrazolabkömmlinge

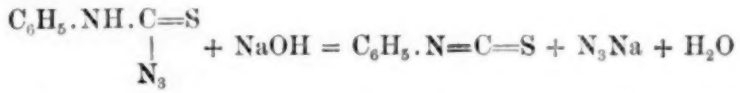
Von **R. Stollé** und **Fr. Henke-Stark**

(Eingegangen am 28. Dezember 1929)

Phenyl-thiocarbaminsäureazid (I) lagert sich beim Behandeln mit Sodalösung und Alkalien in der Wärme leicht in das isomere Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II)



um[1]), wobei zum Teil auch Spaltung in Phenylsenföl und Natriumazid

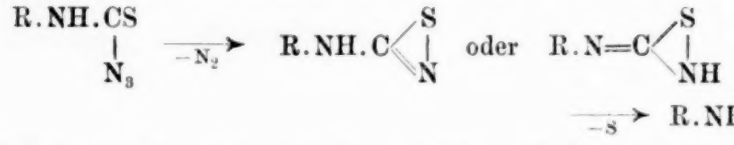


stattfindet. Die Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylat-Lösung auf [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) in der Kälte liefert gleichfalls Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) zu etwa 50%, daneben bilden sich unter der Einwirkung des Alkohols auf abgespaltenes Phenylsenföl Phenyl-thiourethan, Natriumazid und, da auch Stickstoffentwicklung und Bildung von Schwefel beobachtet wurde, wohl auch geringe Mengen von Phenylcyanamid (III $R = C_6H_5$). Bei Zusatz von Natriumazid wird die Spaltung von [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) in Phenylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure zurückgedrängt und damit der Zerfall des [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azids unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel und Bildung von Phenylcyanamid begünstigt.

---

[1]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. **28**, 78 (1895); E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. **43**, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2025; Gazz. chim. **44**, I, 671 (1914) Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1153.

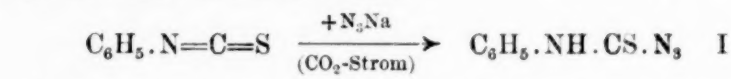
Dieser Zerfall ist andererseits beim Erwärmen von [Alkyl-thiocarbaminsäure]-aziden[1]) in wäßriger Lösung bzw. mit Salzsäure oder beim Kochen von [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid[2]) mit Salzsäure oder in indifferenten Lösungsmitteln beobachtet worden, wobei im Sinne der Formeln



Stickstoff, Schwefel und Cyanamide (III) bzw. deren Polymerisationsprodukte entstehen.[3])

Die gleiche Umlagerung läßt sich unter Bildung von nicht polymerisiertem Phenyl-cyanamid (III $R=C_6H_5$) in guter Ausbeute erzielen, wenn bei niedriger Temperatur überschüssiges Natriumazid in alkoholischer Lösung auf Phenylsenföl zur Einwirkung gebracht wird, wobei zunächst auch die Bildung von [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) bzw. dessen Natriumsalz anzunehmen ist.

[Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) läßt sich einfacher als nach M. Freund und H. Hempel[4]) (aus Phenyl-thiosemicarbazid und salpetriger Säure) oder nach E. Oliveri-Mandalà[5]) bei Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylsenföl durch Umsetzung von letzterem mit Natriumazid im Kohlensäurestrom gewinnen



Das von M. Freund und H. Hempel[6]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols dargestellte [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid (IV) entsteht sehr glatt unter lebhafter Stickstoffentwicklung bei

[1]) M. Freund u. H. P. Schwarz, Ber. **29**, 2491 (1896).

[2]) E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. **43**, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2026; Gazz. chim. **44**, I, 674 (1914) Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1154.

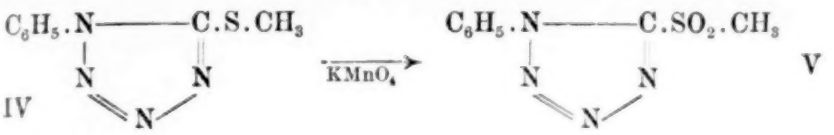
[3]) Vgl. dazu R. Stollé, Ber. **55**, 1289 (1922).

[4]) Ber. **28**, 77 (1895).

[5]) Gazz. chim. **43**, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2024; Gazz. chim. **51**, II, 195 (1921) Chem. Zentralbl. **1922**, I, 97.

[6]) Ber. **28**, 79 (1895).

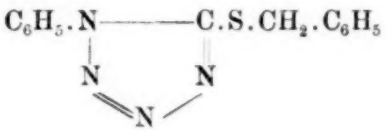
der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) und läßt sich leicht zum Sulfon (V)



IV V

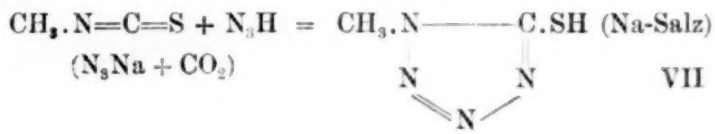
oxydieren.

Benzylchlorid liefert bei der Einwirkung auf das Natriumsalz des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-benzyl-sulfid (VI)



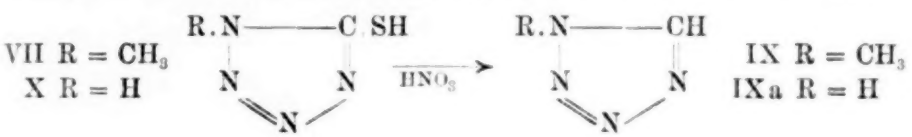
VI

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) entsteht bei der Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Methylsenföl[1])



VII

Bei der Oxydation der Mercapto-5-tetrazole spielt die Art der Substituenten in 1-Stellung sowie die Art des Oxydationsmittels eine Rolle. Während Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure das Disulfid[2]) (VIII) bildet, wird unter den gleichen Bedingungen Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in Methyl-1-tetrazol (IX)



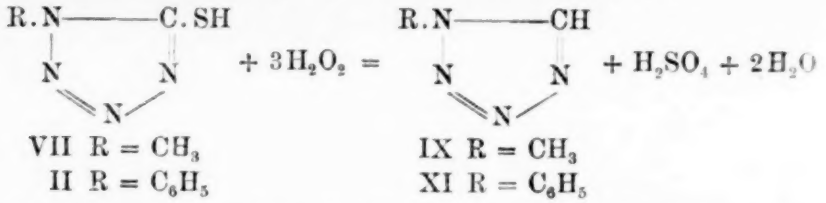
übergeführt, was dem Verhalten des Mercapto-5-tetrazols[3]) (X) entspricht. Starkes Wasserstoffperoxyd wirkt sowohl auf Me-

[1]) Vgl. das Verfahren zur Darstellung von Mercapto-5-tetrazolen: R. Stollé, Ber. **55**, 1291 (1922). A. Strittmatter, „Über Mercaptotetrazole", Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

[2]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. **28**, 81 (1895).

[3]) M. Freund u. Th. Paradies, Ber. **34**, 3118 (1901).

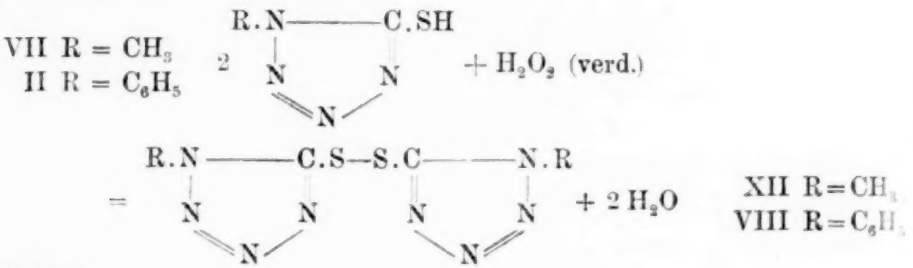
thyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) wie auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) unter Bildung der Tetrazole (IX, XI)



VII R = CH_3
II R = C_6H_5

IX R = CH_3
XI R = C_6H_5

ein [1]), während verdünnte Wasserstoffperoxydlösung Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid [2]) (XII) bzw. Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid [3]) (VIII)

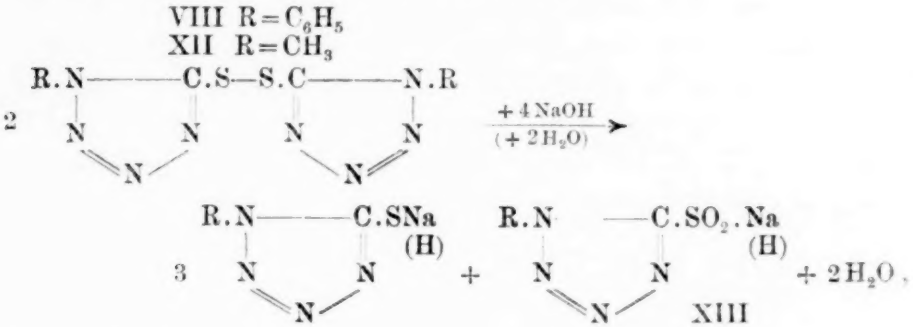


VII R = CH_3
II R = C_6H_5

XII R = CH_3
VIII R = C_6H_5

liefert.

Die substituierten Tetrazolyl-5-disulfide erleiden wohl schon durch Wasser eine geringe [4]), durch Alkalilauge eine vollständige Spaltung im Sinne der Gleichung



VIII R = C_6H_5
XII R = CH_3

XIII

---

[1]) Vgl. dazu das Verhalten anderer Verbindungen mit der Atomgruppierung $-N=C.SH$ gegen Oxydationsmittel.

Houben-Weyl, Die Methoden der Organ. Chemie Bd. II, S. 197. 3. Aufl. 1925.

[2]) Das andererseits durch Umsetzung des Silbersalzes der Mercaptoverbindung mit Jod erhalten wird.

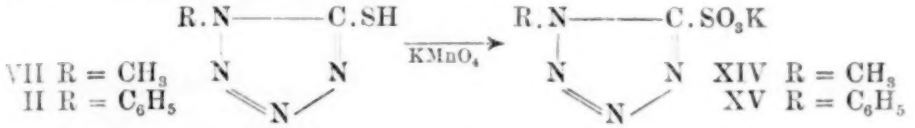
[3]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 81 (1895).

[4]) und zeigen infolgedessen saure Reaktion.

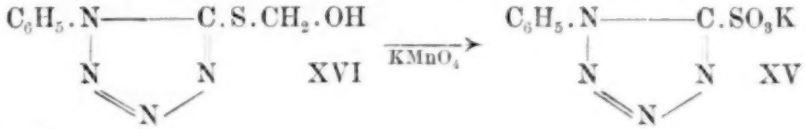
wie die Ergebnisse der Titration, Verbrauch von 4 Mol Alkali auf 2 Mol Disulfid, erweisen.[1])

Bei gelinder Wärme entsteht durch die Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (VIII) auch eine gewisse Menge Phenyl-1-tetrazol (XI), wohl unter Abspaltung von Schwefeldioxyd aus der zunächst entstandenen Sulfinsäure (XIII, R = C_6H_5). Bei längerer Einwirkung von methylalkoholischem Alkali in der Hitze tritt diese Spaltung stärker in die Erscheinung, wobei sich dann aus Phenyl-1-tetrazol (XI) weiter unter Abspaltung von Stickstoff Phenylcyanamid[2]) (III, R = C_6H_5) bildet.

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) läßt sich wie Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol[3]) (II) durch Kaliumpermanganat zur entsprechenden Sulfonsäure (XIV, XV)

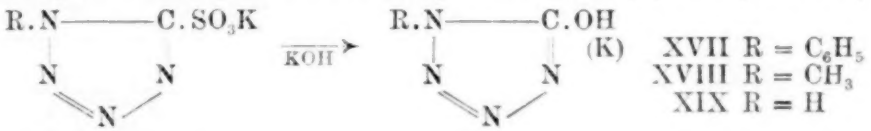


oxydieren, wie Phenyl-1-tetrazol-sulfonsäure-5 (XV) andererseits auch glatt bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid[4]) (XVI)



entsteht.

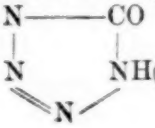
Bemerkenswert ist die leichte Abspaltbarkeit des Sulfonsäurerestes durch Erwärmen schon mit 2 n-Alkalilauge unter Bildung der entsprechenden Oxy-5-tetrazole[5]) (XVII, XVIII)



[1]) Vgl. dazu Ber. **9**, 1637 (1876); **28**, 81 (1895); **41**, 3403 (1908).

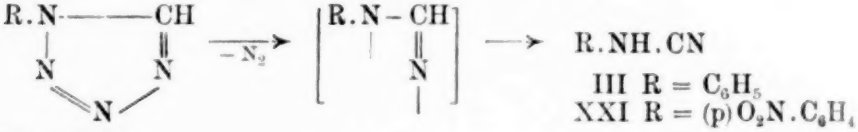
[2]) Vgl. S. 266. [3]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. **28**, 80 (1895).

[4]) Aus Phenyl-1-mercapto-5 tetrazol (II) und Formaldehydlösung. H. Perrey, „Über die Einwirkung von Diazomethan, Diazoäthan und Diazoessigester auf Tetrazolyl-disulfide". Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[5]) wobei auch die Formel  in Betracht zu ziehen ist.

Diese zeigen ausgesprochen saure Eigenschaften und lassen sich mit Alkali titrieren.[1]) Auffallend dagegen ist, daß Oxy-5-tetrazol (Tetrazolol) (XIX) zwar ein Disilbersalz[2]) bildet, bei der Titration mit Alkali (Phenolphthalein als Indicator) jedoch nur ein Äquivalent Alkali verbraucht.

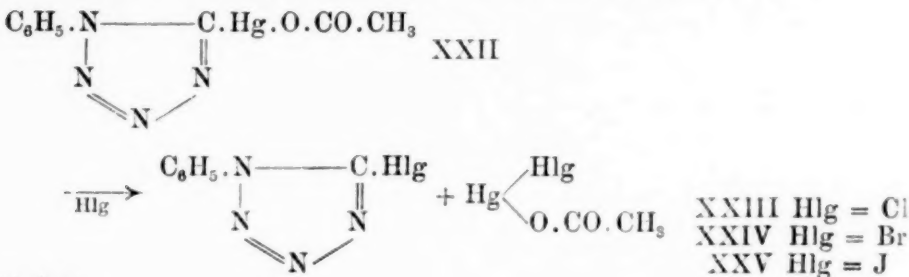
Im Gegensatz zu der Beständigkeit des Phenyl-1-tetrazols gegen Säuren steht der leichte Zerfall, den Phenyl-1-tetrazol (XI) und [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol (XX) beim Erwärmen mit Alkalien erleiden, wobei unter Abspaltung des Azostickstoffs die entsprechenden Cyanamide (III, XXI)



XI R = C_6H_5
XX R = (p)$O_2N.C_6H_5$

entstehen. E. Oliveri-Mandalà[3]) hat bei der Einwirkung von Alkali auf Methyl-1-tetrazol (IX) unter entsprechender Spaltung, aber unter weitergehender Verseifung Zerfall von Methyl-1-tetrazol in Methylamin, Ammoniak, Stickstoff und Kohlensäure beobachtet.

Phenyl-1-tetrazol (XI) reagiert mit Quecksilber-2-acetat unter Bildung von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII), das beim Behandeln mit Halogenen die entsprechenden Phenyl-1-halogen-5-tetrazol-verbindungen (XXIII, XXIV, XXV)



liefert.

Benzoyl 1-mercapto-5-tetrazol durch Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Benzoylsenföl zu gewinnen,

---

[1]) Was auch für die Oxy-5-triazole-1,2,3 gilt. Vgl. Ber. **35**, 4043 (1902); **39**, 4142 (1906); **43**, 2442 (1910).

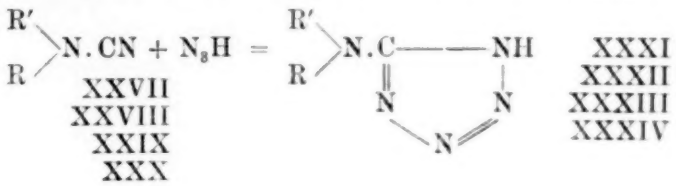
[2]) M. Freund u. Th. Paradies, Ber. **34**, 3120 (1901).

[3]) Att. R. Acad. Linc. [5] **19**, I, 229; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1794.

gelang nicht. Es entstand, wohl unter Zwischenbildung von [Benzoyl-thiocarbaminsäure]-azid (XXVI), im Sinne des von M. Freund und H. P. Schwarz[1]) bei [Alkyl-thiocarbaminsäure]-aziden und von E. Oliveri-Mandalà[2]) bei [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) beobachteten Zerfalls unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel Benzoyl-cyanamid (XXVII)

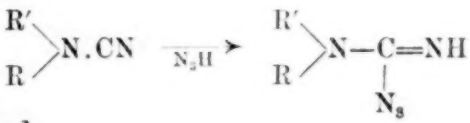
$$C_6H_5.CO.N{=}C{=}S + N_3H = \underset{\text{XXVI}}{C_6H_5.CO.NH.CS(N_3)} \xrightarrow{-N_2,\ -S} \underset{\text{XXVII}}{C_6H_5.CO.NH.CN}$$

Dieses reagiert nicht mit Natriumazid im Kohlensäurestrom, wohl aber beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in benzolischer Lösung unter Bildung von [Benzoyl-amino]-5-tetrazol (XXXI). Das gleiche Verhalten zeigen Phenyl-methyl-cyanamid (XXVIII), Phenyl-äthyl-cyanamid (XXIX) und Phenyl-benzyl-cyanamid (XXX) unter Bildung der entsprechenden Amino-5-tetrazol-abkömmlinge (XXXII, XXXIII, XXXIV)



XXVII, XXXI R = $C_6H_5.CO$, R′ = H;
XXVIII, XXXII R = C_6H_5, R′ = CH_3;
XXIX, XXXIII R = C_6H_5, R′ = C_2H_5;
XXX, XXXIV R = C_6H_5, R′ = $C_6H_5.CH_2$,

wobei wohl jeweils als Zwischenprodukte substituierte Carbamid-imid-azide



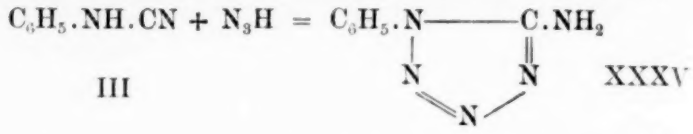
anzunehmen sind.

Phenyl-cyanamid (III, R = C_6H_5) dagegen lagert Stickstoffwasserstoffsäure in benzolischer Lösung oder auch in alkoho-

[1]) Ber. **29**, 2491 (1896).

[2]) Gazz. chim. **43**, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, 1, 2026; Gazz. chim. **44**, I, 674 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1154; vgl. S. 262.

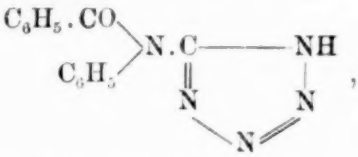
lischer Lösung bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumazid unter Bildung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol[1]) (XXXV)



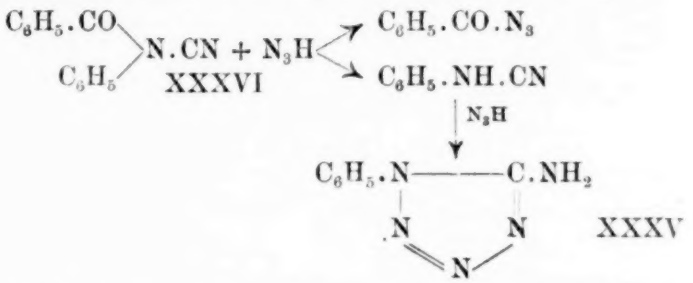
III XXXV

an.

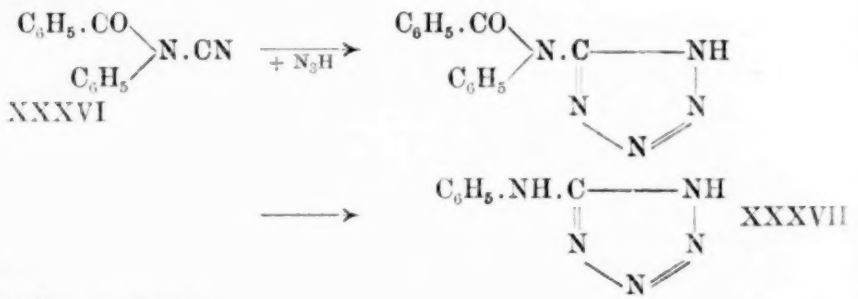
Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) liefert bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure nicht das erwartete [Phenyl-benzoyl-amino]-5-tetrazol



sondern die Benzoylgruppe wird abgespalten, und an das gebildete Phenyl-cyanamid lagert sich Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV)



an. Die Benzoylgruppe muß schon vor dem Ringschluß abgespalten worden sein, denn sonst hätte Anilino-5-tetrazol (XXXVII)



entstehen müssen.

[1]) Vgl. dazu die Bildung aus Monophenylthioharnstoff, Natriumazid und Bleioxyd. R. Stollé, Ber. 55, 1294 (1922); H. Wille, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923.

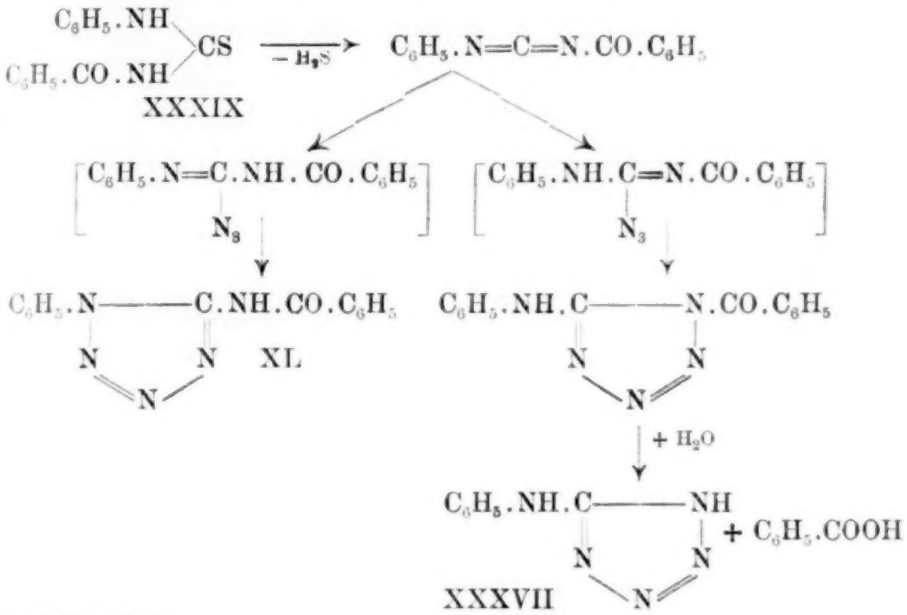
Das bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) entstandene Benzazid zerfällt unter Curtiusscher Umlagerung in Stickstoff und Phenylisocyanat[1]); an dieses lagert sich Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII)

$$C_6H_5.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} C_6H_5.N{=}C{=}O$$

$$\xrightarrow{+N_3H} C_6H_5.NH.CO.N_3 \qquad \text{XXXVIII}$$

an.[2]) Ein besonderer Versuch ergab denn auch, daß bei der Einwirkung von benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Benzazid [Phenyl-carbaminsäure]-azid entsteht.

N-Phenyl-N′-benzoyl-thioharnstoff (XXXIX) reagiert wiederum mit Natriumazid im Kohlensäurestrom in Gegenwart von Bleioxyd, wobei Phenyl-benzoyl-carbodiimid als Zwischenprodukt anzunehmen ist und Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) und Anilino-5-tetrazol (XXXVII) entstehen.

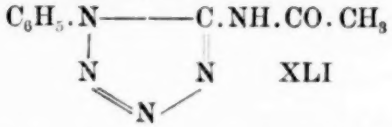


[1]) G. Schroeter, Ber. **42**, 2339, 3356 (1909); R. Stoermer, Ber. 42, 3133 (1909).

[2]) E. Oliveri-Mandalà u. F. Noto, Gazz. chim. **43**, I, 313 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2024, haben [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII) bei der Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylisocyanat erhalten. [Phenyl-carbaminsäure]-azid lagert sich unter dem Einfluß weder von Alkalien noch von Säuren in Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII) um. — Vgl. Gazz. chim. **43**, I, 514—520 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, II, 354; Gazz. chim. **44**, I, 662—670 (1914) Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1152.

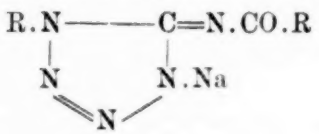
Die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure verläuft also in zwei Richtungen, wobei bei der Bildung von Anilino-5-tetrazol (XXXVII) die Abspaltung der Benzoylgruppe wohl erst nach dem Ringschluß erfolgt ist, da Phenyl-carbodiimid [= Phenyl-cyanamid (III, R = C_6H_5)], wenn vorher Abtrennung des Benzoylrestes stattgefunden hätte, Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) geliefert haben würde.

Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) reagiert gegen Lackmus sauer, läßt sich mit Alkalilauge titrieren und ist auch in Sodalösung löslich, was auch für das zum Vergleich herangezogene Phenyl-1-[acetyl-amino]-5-tetrazol[1]) (XLI)

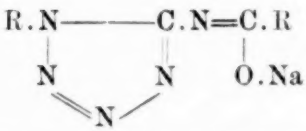


XLI

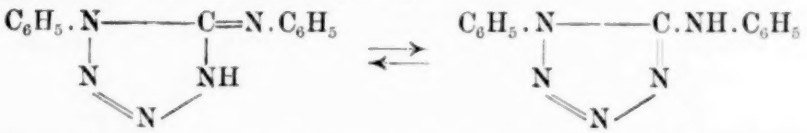
festgestellt wurde. Für die Formel der Natriumverbindungen



und nicht



(Benzanilid und Acetanilid sind in Alkali nicht löslich) spricht, daß die Löslichkeit auch von dem von M. Busch und P. Bauer[2]) dargestellten Phenylimino-phenyl-tetrazolon



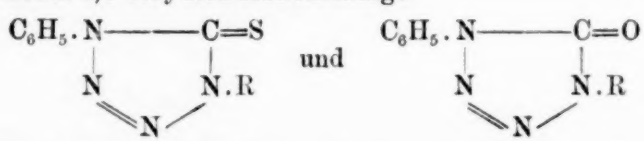
in Alkohol durch Zusatz von Natriumäthylat erhöht wird.[3])

---

[1]) Ber. **55**, 1294 (1922).

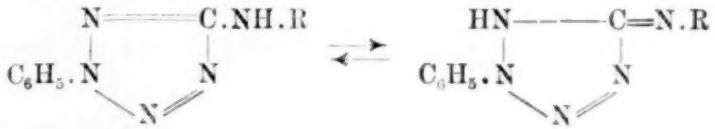
[2]) Ber. **33**, 1061, 1069 (1900); vgl. auch R. Stollé, Ber. **55**, 1289 (1922).

[3]) Tetrazol-4,5-dihydrid-Abkömmlinge



sind inzwischen von R. Stollé dargestellt worden (Privatmitteilung).

Auch für Phenyl-2-[acetyl-amino]-5-tetrazol[1]) (XLII), [Phenyl-2-tetrazolyl-5]-urethan[1]) (XLIII) und Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (LXIV) gelten wohl die tautomeren Formeln



XLII R = CO CH_3
XLIII R = $COO.C_2H_5$
XLIV R = $CO.C_6H_5$

Sie sind nicht mit Alkali titrierbar (Phenolphthalein als Indicator), aber im Überschuß von Alkali löslich.

Versuchsteil

[Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I)
([Anilino-thioameisensäure]-azid)

Eine Aufschlämmung von 20 g (300 MM.) Natriumazid in 150 ccm 95 prozent. Alkohol wurde unter lebhaftem Rühren und dauerndem Durchleiten eines sehr kräftigen Kohlensäurestromes mit 13,5 g (100 MM.) Phenylsenföl versetzt, worauf das Gemisch unter geringer Erwärmung innerhalb von wenigen Minuten zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Die Abscheidung wurde nach dem Versetzen mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Natriumazids abgesaugt und stellt farblose Prismen dar, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen und durch Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe[2]) als [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 16,9 g (95 MM.).

Während die Thiocarbaminsäureazide beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln oder mit wäßrigen Säuren in Cyanamide bzw. deren Polymere übergehen, läßt sich Phenylcyanamid (III, R = C_6H_5) auch unmittelbar aus Phenylsenföl unter den geeigneten Bedingungen, wobei natürlich Phenyl-thiocarb-

---

[1]) R. Stollé u. O. Orth, Ber. 58, 2100 (1925).

[2]) Das Vergleichspräparat war nach M. Freund und H. Hempel, Ber. 28, 74 (1895), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl-thiosemicarbazid gewonnen worden.

aminsäureazid (I) als Zwischenprodukt anzunehmen ist, gewinnen.

Die alkoholische Lösung von 13,5 g (100 MM.) Phenylsenföl wurde mit 20 g (300 MM.) Natriumazid 4 Stunden unter Kühlung mit Wasser verrührt. Darauf wurde von dem zum größten Teil aus überschüssigem Natriumazid bestehenden Rückstand abfiltriert; der ungelöste Anteil wurde mit Wasser ausgezogen, wobei Schwefel (2,7 g = 85 MM.) zurückblieb. Der beim Eindunsten des alkoholischen Filtrats unter vermindertem Druck bei 25° gewonnene Rückstand wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Phenylsenföls mit Äther ausgezogen und dann mit Wasser aufgenommen, wobei noch eine geringe Menge Schwefel (0,2 g = 6 MM.) zurückblieb. Beim vorsichtigen Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure schieden sich weiße Blättchen ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie schmelzen bei 41° und wurden durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylcyanamid[1]) (III, R = C_6H_5) gekennzeichnet. Ausbeute: 9,8 g (77 MM.).

Ein Gemisch von 8,9 g (50 MM.) [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) und 6,5 g (100 MM.) Natriumazid wurde unter Eiskühlung mit einer alkoholischen Lösung von 3,4 g (50 MM.) Natriumäthylat versetzt. Die unter schwacher Gelbfärbung einsetzende Stickstoffentwicklung lieferte 600 ccm N (21°, 753 mm = 24 MM.). Der ungelöste Anteil wurde mit Wasser behandelt, wobei Schwefel (0,7 g) zurückblieb. Der nach dem Eindunsten des alkoholischen Filtrats unter vermindertem Druck und Aufnehmen mit Wasser verbleibende Rückstand (1,1 g = 6 MM.) stellt Phenyl-thiourethan dar, gekennzeichnet durch die Eigenschaften und den Schmelzpunkt 72°, auch den einer Mischprobe.

Das wäßrige Filtrat wurde unter Eiskühlung zunächst mit Essigsäure angesäuert, wobei sich glänzende Blättchen vom Schmp. 43° abschieden (2,1 g = 17 MM.), die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylcyanamid (III, R = C_6H_5) erkannt wurden. Nach Versetzen des Filtrates mit Salzsäure fiel Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) vom Schmp. 151° (3,4 g = 19 MM.) aus.

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 18, 3220 (1885).

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid (IV)
(Methyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols)

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) wurde in überschüssige ätherische Diazomethanlösung eingetragen, wobei sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung Umsetzung erfolgte. Das nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Krystallpulver wurde durch den Schmp. 80° (auch den einer Mischprobe) und die Eigenschaften als [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid[1]) gekennzeichnet.

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfon (V)

4,8 g (25 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid (IV) wurden mit einer Lösung von 13,0 g (82 MM.) Kaliumpermanganat in 200 ccm 5 prozent. Schwefelsäure 20 Stunden geschüttelt. Nach der Reduktion des überschüssigen Permanganats mit Alkohol wurde vom gebildeten Braunstein abgesaugt; dieser wurde nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht. Die beim Einengen und Abkühlen des alkoholischen Filtrats abgeschiedenen feinen Blättchen schmelzen bei 84°. Ausbeute etwa 4,0 g (18 MM.).

0,1633 g gaben 37,3 ccm N bei 21° und 746 mm.
0,1588 g „ 0,1671 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_4S$:		Gefunden:
N	25,00	25,39 %
S	14,30	14,45 „

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat- oder alkoholischer Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag.

Bei längerer Einwirkung von 10 prozent. Natronlauge auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfon in der Hitze entsteht in fast quantitativer Ausbeute Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII).

---

[1]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 79 (1895).

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-benzyl-sulfid (VI) (Benzyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols)

Die Lösung von 17,8 g (100 MM.) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) in einer aus 2,3 g (100 MM.) Natrium und 150 ccm absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung wurde unter Zusatz von 13,0 g (100 MM.) Benzylchlorid 6 Stunden im Luftbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der von ausgeschiedenem Kochsalz getrennten alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen und Abkühlen Prismen vom Schmp. 71° ab. Ausbeute: 18,2 g (68 MM.).

0,1709 g gaben 31,2 ccm N bei 19° und 761 mm.
0,1223 g „ 0,1038 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$:		Gefunden:
N	20,89	20,91 %
S	11,95	11,66 „

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag.

Spaltung von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (VIII) durch Alkali

Das Disulfid wurde nach der Vorschrift von M. Freund und H. Hempel[1]) hergestellt.

Auch eine aus Benzol umkrystallisierte Probe reagiert, in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen Lackmuspapier deutlich sauer, so daß offenbar zum Teil schon Spaltung eingetreten war.

Bei der Titration — 0,2178 g verbrauchten in alkoholischer Lösung (Phenolphthalein als Indikator) 11,38 ccm n/10-NaOH — ergab sich für den Zerfall in Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol und Phenyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII) ein etwas zu geringer Verbrauch (ber. 12,29 ccm n/10-NaOH).

Beim Behandeln von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (VIII) mit 2 n-Natronlauge bei mäßiger Wärme konnten

[1]) Ber. 28, 81 (1895).

neben ziemlich genau der berechneten Menge Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) sehr wenig Phenyl-1-tetrazol (XI) und ein auf Lackmuspapier schwach sauer reagierender Körper vom Schmp. 134°, dessen nähere Untersuchung noch aussteht, gewonnen werden.

Bei längerem Kochen des Disulfids mit Natriummethylatlösung am Rückflußkühler wurde wiederum fast die berechnete Menge Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) neben wenig der Additionsverbindung[1]) von 2 Mol Triphenyl-melamin mit 1 Mol Phenyl-cyanamid erhalten.

Der Zerfall der zu erwartenden Phenyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII) ist offenbar verwickelt, da neben Natriumsulfit auch Natriumsulfid und ein lauchartiger Geruch des alkalischen Filtrats festgestellt wurde.

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII)

Eine alkoholische Lösung von 15 g (200 MM.) Methylsenföl wurde im Kohlensäurestrom unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 19,5 g (300 MM.) Natriumazid in 250 ccm 95 prozent. siedendem Alkohol getropft und etwa 8 Stunden lang erhitzt. Die heiß von überschüssigem Natriumazid getrennte Lösung wurde im Wasserbad eingedampft. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wurde zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Methylsenföls mit Äther ausgezogen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter vermindertem Druck eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen hinterließen beim Eindunsten derbe Krystalle, die, aus Chloroform umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 126° darstellen. Ausbeute etwa 21 g (180 MM.).

0,1965 g gaben 0,1497 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,0676 g „ 29,0 ccm N bei 19° und 751 mm.
0,1198 g „ 0,2400 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_4N_4S$:		Gefunden:
C	20,67	20,78 %
H	3,47	3,57 „
N	48,25	48,48 „
S	27,61	27,51 „

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, Ber. 18, 3223 (1885); F. Arndt, Ann. Chem. 384, 350 (1911).

0,1547 g verbrauchten 13,44 ccm n/10-KOH (ber. 13,22 ccm). Phenolphthalein als Indikator.

Die Mercaptoverbindung löst sich mit stark saurer Reaktion in heißem Wasser, fällt aber erst nach längerem Stehen in derben Krystallen wieder aus. Leicht in Äther und kaltem Alkohol, gut in heißem, weniger in kaltem Chloroform, leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich.

Die wäßrige Lösung liefert mit Quecksilberchloridlösung einen weißen, in Salzsäure und heißem Wasser löslichen Niederschlag; dieser fällt aus heißer, wäßriger Lösung als Krystallpulver aus.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen sich erst nach und nach abscheidenden, in der Hitze leicht löslichen, schön krystallinen Niederschlag.

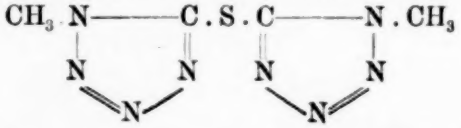
Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, erst in starker Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Auch eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe der Mercaptoverbindung färbt die Flamme, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, hellgrün.

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Beim Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumnitrit mit einer alkoholischen Lösung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol tritt auf Zusatz von etwas Eisessig vorübergehend eine rote Färbung auf.[1])

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-sulfid,



Eine wäßrige Lösung von 2,9 g (25 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) wurde mit einer konz. Lösung von 27 g (100 MM.) kryst. Eisenchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von etwas verdünntem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak wurde von ausgeschiedenem

[1]) Vgl. H. Rheinboldt, „Eine einfache Reaktion auf Sulfhydrylgruppen". Ber. 60, 184 (1927).

Eisenhydroxyd abfiltriert. Der beim Eindampfen des Filtrates verbleibende Rückstand *A* wurde mit Alkohol ausgezogen. Die beim Einengen und Abkühlen der alkoholischen Lösung ausfallende krystalline Abscheidung stellt, aus Wasser umkrystallisiert, feine Nädelchen dar, die bei 184° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. (Im Rückstand *A* ließ sich Schwefelsäure nachweisen.) Die Ausbeute war allerdings sehr schlecht.

4,415 mg gaben 3,955 mg CO_2 und 1,255 mg H_2O.
1,560 mg „ 0,805 ccm N bei 20° und 719 mm.
16,250 mg „ 19,020 mg $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6N_8S$:		Gefunden:
C	24,22	24,43 %
H	3,05	3,18 „
N	56,55	56,88 „
S	16,18	16,08 „

Ziemlich in heißem, weniger in kaltem Wasser, nicht in Äther, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol, nicht in Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung liefert weder mit alkoholischer Silbernitrat- noch mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag.

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (XII)

Eine Lösung von 5,8 g (50 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in 80 ccm Wasser wurde mit einem Gemisch von 3 g 30 prozent. Wasserstoffperoxyd (entsprechend 27 MM. H_2O_2) und 10 ccm Wasser etwa 10 Minuten lang mäßig erwärmt. Die beim Abkühlen mit Eiswasser ausfallenden Krystalle wurden abgesaugt und stellen, aus Alkohol umkrystallisiert, Nädelchen und Blättchen dar, die bei 113° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt bei etwa 170° Gasentwicklung, die dann bei etwa 230° sehr lebhaft wird.

Durch nochmaliges Erwärmen der Mutterlauge mit etwas Wasserstoffperoxyd ließen sich weitere Mengen des Disulfids gewinnen. Ausbeute etwa 4,1 g (18 MM.).

0,1012 g gaben 43,0 ccm N bei 19° und 762 mm.
0,0137 g und 0,1426 g Campher: $\Delta = 16{,}5°$.

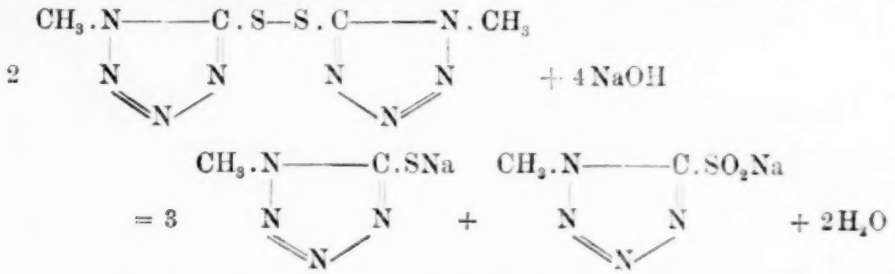
Berechnet für $C_4H_6N_8S_2$:		Gefunden:
N	48,67	48,74 %
Mol.-Gew.	230	233

Das Disulfid ist kaum in kaltem (100 g Wasser lösen 0,4 g bei Zimmertemperatur), gut in heißem Wasser, kaum in Äther, wenig in der Kälte und ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weder in heißem Alkohol noch in Ammoniak löslichen weißen Niederschlag.

Auch eine aus Benzol umkrystallisierte Probe des Disulfids reagiert in wäßriger Aufschlämmung gegen Lackmuspapier deutlich sauer und zeigt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, hellgrüne Flammenfärbung.

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid ist leicht löslich in Alkalien, wobei wohl Spaltung im Sinne der Gleichung



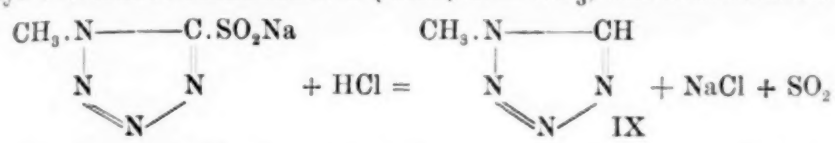
unter Bildung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) und Methyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII, R = CH_3) stattfindet[1]), wofür auch die Ergebnisse der Titration sprechen.

0,0712 g verbrauchten 6,25 ccm n/10-NaOH (ber. 6,18 ccm).
0,1558 g „ 13,00 ccm n/10-NaOH (ber. 13,53 ccm).
Phenolphthalein als Indicator.

Dann wurden andererseits 0,5 g (2 MM.) Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid mit 25 ccm n/2-Natronlauge (entsprechend 13 MM. NaOH) auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure trat deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Der beim Eindampfen der Lösung im Wasserbad verbleibende Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, worauf beim Eindunsten Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) zurückblieb, das in seinen Eigenschaften und im Schmelzpunkt einer Mischprobe mit der aus Methylsenföl und Natriumazid dargestellten Verbindung übereinstimmte. Der beim Ansäuern auftretende

[1]) Vgl. die Spaltung des Bis-phenyldisulfids, Ber. 9, 1637 (1876); 41, 3403 (1908).

Geruch nach Schwefeldioxyd ist wohl auf eine Spaltung der Methyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII, R = CH_3) zurückzuführen.



Methyl-1-tetrazol (IX) konnte wohl wegen der geringen Menge (ber. 0,1 g) nicht gefaßt werden.

In gleicher Ausbeute entsteht Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (XII), wenn zu einer Lösung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in etwa 5 prozent. Salzsäure unter Rühren und Kühlung eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit getropft wird oder bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols in Äther. Bei letzterem, etwas umständlicherem Verfahren wird sogar eine Ausbeute von 92 % erzielt.

Methyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5 (XIV)

Eine wäßrige Lösung von 11,6 g (100 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) wurde allmählich unter Umrühren mit einer Lösung von 38 g (240 MM.) Kaliumpermanganat (ber. 31,6 g = 200 MM.) in etwa 500 ccm Wasser versetzt, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach halbstündigem gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die durch Alkohol entfärbte und von ausgeschiedenem Braunstein getrennte Lösung mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum stark eingeengt. Die sich beim Abkühlen abscheidenden und mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Krystalle stellen, aus Wasser umkrystallisiert, glänzende Blättchen dar, die sich bei 321° unter Braunfärbung zersetzen. Ausbeute: 15,8 g (78 MM.).

0,1295 g gaben 30,9 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_3N_4SK$:		Gefunden:
N	27,71	27,91 %

Leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, wenig, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

Methyl-1-tetrazol-sulfonsaures Silber-5

Eine heiße konz. wäßrige Lösung von 2 g (10 MM.) Methyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XIV) wurde mit über-

schüssiger 20 prozent. Silbernitratlösung versetzt. Der sich sofort abscheidende grobkrystalline Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gut ausgebildete viereckige Blättchen dar. Ausbeute: 2,5 g (9,2 MM.).

0,5548 g gaben 0,2194 g Ag.

Berechnet für $C_2H_3O_3N_4SAg$:		Gefunden:
Ag	39,81	39,55 %

Wenig in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, kaum, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

Methyl-1-oxy-5-tetrazol (XVIII)

Die Lösung von 10,1 g (50 MM.) Methyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XIV) und 11,2 g (200 MM.) Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurde eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure im Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde getrocknet und mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der beim Eindunsten der alkoholischen Lösungen hinterbleibende Rückstand stellt, aus Benzol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 122° dar. Ausbeute: 4,1 g (41 MM.)

0,0819 g gaben 40,7 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für $C_2H_4ON_4$:		Gefunden:
N	56,00	56,17 %

Leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion, mäßig in Äther, spielend in Alkohol, kaum in kaltem, leicht in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-oxy-5-tetrazol läßt sich mit Natronlauge in wäßriger Lösung titrieren (Indicator: Phenolphthalein).

0,3041 g verbrauchten 30,37 ccm n/10-NaOH (ber. 30,39 ccm).
0,3257 g „ 32,30 ccm n/10-NaOH (ber. 32,55 ccm).

Diese Lösung liefert mit Silbernitratlösung einen voluminösen weißen Niederschlag, der, nach dem Zentrifugieren abgesaugt und mit Wasser gewaschen, das Silbersalz des Methyl-1-oxy-5-tetrazols darstellt.

0,4721 g gaben 0,2477 g Ag.

Berechnet für $C_2H_3ON_4Ag$:		Gefunden:
Ag	52,13	52,47 %

Methyl-1-oxy-5-tetrazol-silber verpufft, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, schwach und ist leicht in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich.

Methyl-1-oxy-5-tetrazol verpufft beim schnellen Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen nur schwach und färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme schön grün.

Methyl-1-tetrazol (IX)

Eine Lösung von 11,6 g (100 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in 120 ccm Wasser wurde allmählich mit 40 g 30 prozent. Wasserstoffperoxyd (enth. 350 MM. H_2O_2, ber.[1]) 34 g = 300 MM.) versetzt, wobei sich die Flüssigkeit zuletzt bis zum Sieden erhitzte. Nach Zugabe von 30 g (150 MM.) Bariumcarbonat zur Bindung der gebildeten Schwefelsäure wurde die nach dem Erkalten filtrierte Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der beim Abkühlen in Kältemischung krystallin erstarrende Rückstand wurde wiederholt mit viel Äther ausgezogen. Der nach dem Eindunsten der ätherischen Lösungen verbleibende Rückstand erstarrte beim Abkühlen und Kratzen zu derben Krystallen. Diese wurden zur weiteren Reinigung in ganz wenig Alkohol gelöst. Durch Ausfrieren der alkoholischen Lösung wurden farblose, derbe Krystalle erhalten, die bei 36° schmelzen und durch Analyse und die im Schrifttum[2]) angegebenen Eigenschaften als Methyl-1-tetrazol gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,5 g (89 MM.).

0,0482 g gaben 27,65 ccm N bei 18° und 770 mm.

Berechnet für $C_2H_4N_4$:		Gefunden:
N	66,65	66,82 %

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen sich erst nach einiger Zeit abscheidenden Niederschlag von schönen weißen Nädelchen (wohl einer Additionsverbindung), die sich bei etwa 107° zersetzen und, auf dem Spatel erhitzt, schwach verpuffen.

---

[1]) Vgl. S. 264.

[2]) E. Oliveri-Mandalà und B. Alagna haben Methyl-1-tetrazol aus Methylcarbylamin und ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt. Att. R. Acad. Linc. [5] **19**, I, 229; Gazz. chim. **40**, II, 442 Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1794.

Methyl-1-tetrazol färbt beim Erhitzen am Kupferoxydstäbchen die Flamme deutlich hellgrün.

Methyl-1-tetrazol entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methyl-1-mercapto-5-tetrazol. Eine Lösung von 2,9 g (25 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in verdünnter Salpetersäure wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion beim Eindampfen auf dem Wasserbade verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen beim Abkühlen in Kältemischung zu einem Krystallpulver erstarrenden Rückstand. Dieser schmilzt bei 36° und wurde durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Methyl-1-tetrazol gekennzeichnet. Ausbeute: 1,3 g (15 MM.).

Endlich läßt sich Methyl-1-tetrazol (IX) auch bei Einwirkung von Diazomethan auf Tetrazol (IXa) erhalten.[1])

0,7 g (10 MM.) Tetrazol wurden in 40 ccm ätherischer Diazomethanlösung (enth. 23 MM. CH_2N_2) eingetragen, wobei stürmische Gasentwicklung eintrat. Der nach dem Verdunsten des Äthers im Exsiccator verbleibende ölige Rückstand erstarrte im Laufe von mehreren Monaten zu kleinen Krystallen, die bei 34° schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Methyl-1-tetrazol erkannt wurden. Ausbeute: quantitativ.

Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5 (XV)

haben M. Freund und H. Hempel[2]) bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) erhalten. Es entsteht andererseits auch bei der Oxydation von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid (XVI) mit Permanganat.

4,2 g (20 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid[3]) (XVI) wurden mit einer Lösung von 15,8 g (100 MM.) Kalium-

[1]) Privatmitteilung von R. Stollé und M. Merkle.

[2]) Ber. 28, 80 (1895).

[3]) Aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) und Formaldehydlösung, H. Perrey, „Über die Einwirkung von Diazo-methan, Diazo-äthan und Diazo-essigester auf Tetrazolyl-disulfide". Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

permanganat in 200 ccm Wasser eine Stunde lang geschüttelt. Aus der nach der Zersetzung des überschüssigen Permanganats mit Alkohol von ausgeschiedenem Braunstein filtrierten Lösung schieden sich beim Einengen und Abkühlen lange Nadeln aus, die sich bei 243° zersetzen und auch durch Eigenschaften als Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5[1]) gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 4,3 g (16 MM.).

Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII)

ist zuerst von M. Freund und H. Hempel[2]) durch mehrstündiges Erhitzen von Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XV) mit konz. Salzsäure im Rohr bei 100° erhalten worden, dann auch von H. Winter[3]) durch Einwirkung von Alkali auf Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (XXIII), Phenyl-1-brom-5-tetrazol (XXIV), Phenyl-1-azido-5-tetrazol oder Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol.

Die beste Methode ist wohl die Spaltung des Phenyl-1-tetrazol-sulfonsauren Kaliums-5 (XV) mit Alkali.

Eine Lösung von 13,2 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5[4]) in etwa 100 ccm 2 n-Kalilauge (entspr. 200 MM. KOH) wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Der sich abscheidende voluminöse weiße Niederschlag stellt Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 187° dar, das als solches durch Eigenschaften[5]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde. Ausbeute: 7,5 g (46 MM.).

Phenyl-1-oxy-5-tetrazol läßt sich in alkoholischer Lösung mit Alkali titrieren (Indikator: Phenolphthalein).

0,3113 g verbrauchten 19,33 ccm n/KOH (ber. 19,20 ccm).

---

[1]) M. Freund u. H. Hempel, a. a. O.

[2]) Ber. 28, 80 (1895).

[3]) H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926, S. 26, 31, 35.

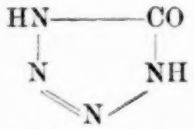
[4]) Dargestellt nach M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 80 (1895), durch Oxydation von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) mittels Kaliumpermanganat.

[5]) M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 80 (1895); O. Dimroth, Ber. 43, 2910 (1910).

Oxy-5-tetrazol[1]) (Tetrazolol) (XIX) verbraucht bei der Einwirkung von Alkali zur Neutralisation auffallenderweise nur ein Äquivalent.

0,1258 g verbrauchten 14,28 ccm n/10-KOH (ber. 14,61 ccm).
0,0991 g „ 10,81 ccm n/10-KOH (ber. 11,52 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Es ist bei Tetrazolol, als in 1-Stellung nicht substituiert, wohl mit der Formel eines Oxo-5-tetrazol-dihydrids-4,5

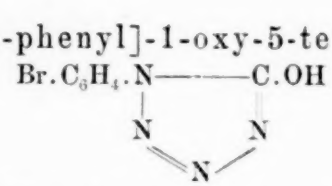


zu rechnen, die mit der Bildung eines Disilbersalzes[2]) nicht im Gegensatz zu stehen braucht.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich in alkoholischem Ammoniak, nur schwer in Salpetersäure löst. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung liefert die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag.

Die Reindarstellung des Phenyl-1-tetrazol-sulfonsauren Salzes zur Darstellung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol erübrigt sich, wenn man, unmittelbar von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) ausgehend, dieses mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung erwärmt und das nach dem Entfärben mit Alkohol vom Braunstein getrennte und im Wasserbade eingeengte Filtrat unter Zusatz von Alkali eine Zeitlang am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 186° ab. Ausbeute 88 %.

[Brom-phenyl]-1-oxy-5-tetrazol,



8,1 g (50 MM.) Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII) wurden mit 32 g (200 MM.) Brom und 400 ccm Wasser unter Zusatz von

[1]) Ber. **34**, 3119 (1901); **57**, 1656 (1924); **62**, 1122 (1929).
[2]) M. Freund u. Th. Paradies, Ber. **34**, 3120 (1901).

25 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1,50) 40 Stunden geschüttelt. Das Reaktionsprodukt stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen dar, die bei 216° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 11,5 g (47,5 MM.).

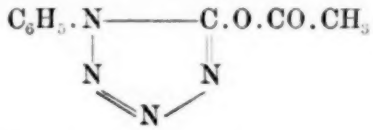
4,500 mg gaben 5,855 mg CO_2 und 0,935 mg H_2O.
0,1256 g „ 26,6 ccm N bei 19° und 735 mm.
0,1084 g „ 0,0834 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_5ON_4Br$:		Gefunden:
C	34,86	35,50 %
H	2,09	2,33 „
N	23,25	23,41 „
Br	33,16	32,74 „

0.2761 g verbrauchten 11,69 ccm n/10-KOH (ber. 11,45 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Kaum in der Hitze, nicht in der Kälte in Wasser, leicht in Alkalien und Sodalösung, ziemlich in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung keinen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen weißen Niederschlag, der sich leicht in alkoholischem Ammoniak, ziemlich schwer in Salpetersäure löst.

Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol,



4,1 g (25 MM) Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII) wurden mit 0,8 g (80 MM.) Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung schied beim Erkalten einen dicken Krystallbrei ab, der abgesaugt wurde und, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 103° darstellt. Ausbeute: 4,9 g (24 MM.).

0,0892 g gaben 21,8 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_4$:		Gefunden:
N	27,45	27,37 %

Nicht in kaltem Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform löslich; sowohl durch Erhitzen mit Wasser als auch beim Aufbewahren an der Luft tritt Verseifung ein.

Phenyl-1-tetrazol (XI)

ist zuerst von M. Freund und Th. Paradies[1]) aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) durch Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig dargestellt worden. Der Ersatz der Mercaptogruppe durch Wasserstoff ist wohl am einfachsten durch Behandeln von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zu erreichen.

Die Lösung von 71,2 g (400 MM.) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) in 400 ccm verdünntem Ammoniak wurde allmählich mit 160 g (1400 MM.) 30 prozent. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei sehr starke Erwärmung eintrat. Das sich abscheidende und beim Erkalten krystallin erstarrende Öl lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser feine Nadeln vom Schmp. 66°, die die im Schrifttum angegebenen Eigenschaften[2]) zeigen. Ausbeute: 49,2 g (337 MM.).

Phenyl-1-tetrazol läßt sich andererseits, wie bei der Untersuchung des Phenyl-1-brom-5-tetrazols (XXIV) weiterhin gefunden wurde, durch Reduktion desselben mit etwa 30 prozent. Jodwasserstoffsäure bei 100° in etwa 90 prozent. Ausbeute, auch weniger glatt durch stundenlanges Kochen mit Natriumsulfit gewinnen.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-tetrazol scheidet nach dem Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nach einiger Zeit feine weiße Nadeln ab, die sich beim Erhitzen unter vorhergehender Dunkelfärbung bei 126° unter lebhafter Gasentwicklung schwarz färben. Diese müssen ebenso wie die sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenyl-1-tetrazol und Quecksilberchlorid abscheidenden Nadeln vom Schmp. 147° als Additionsverbindung angesprochen werden.

Daß in letzterer nicht etwa eine Chloromercuri-verbindung[3])

---

[1]) Ber. **34**, 3120 (1901). Über weitere Darstellungsmethoden vgl. O. Dimroth, Ber. **43**, 2907 (1910); E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. **40**, II, 444 (1910); Chem. Zentralbl. **1911**, I, 662; Gazz. chim. **52**, II, 141 (1922); Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1451. K. Briesewitz, „Über eine neue Methode zur Einführung von Stickstoff in organische Carbonylverbindungen". Inaug.-Diss. Danzig 1926, S. 50.

[2]) Freund und Paradies (a. a. O.) erwähnen nicht die Löslichkeit in heißem Wasser.

[3]) Vgl. O. Dimroth, Ber. **32**, 758 (1899).

vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten derselben gegen Jod, wobei unverändertes Phenyl-1-tetrazol zurückgewonnen wird.

Phenyl-1-tetrazol lieferte, auch bei längerem Schütteln, mit Jodmethyl kein Jodmethylat. Ebensowenig ließ sich ein Kupplungsprodukt mit Benzol- oder Tetrazol-diazonium-chlorid gewinnen. Salpetrige Säure blieb ohne Einwirkung.

7,3 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol wurden in 40 ccm wohl Essigsäure-haltigem Essigsäureanhydrid eine Stunde im Luftbade (150°) am Rückflußkühler verkocht. Die beim Erkalten abgeschiedenen und die durch Einengen des Filtrats gewonnenen Krystalle lieferten, aus Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 184°, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff[1]) gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 4,1 g (23 MM.).

Als Zwischenprodukt ist wohl die Bildung von Phenyl-cyanamid anzunehmen.

6,4 g (50 MM.) Phenyl-cyanamid (III, $R = C_6H_5$) wurden in 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids unter vermindertem Druck verbleibende ölige Rückstand lieferte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff vom Schmp. 184°. Ausbeute: 3,8 g (21 MM.).

Die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Phenyl-1-tetrazol in trockenem Äther scheint zu [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-magnesium-jodid zu führen und soll noch weiter untersucht werden.

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII)

21,4 g (150 MM.) Phenyl-1-tetrazol (XI) wurden unter Rühren in einer Lösung von 55 g (170 MM.) Mercuriacetat in 200 ccm Wasser eine Stunde bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Nädelchen dar, die sich bei 140° zersetzen. Ausbeute: 58 g (143 MM.).

0,1581 g gaben 19,0 ccm N bei 19° und 764 mm.
a) 0,3216 g „ 0,1846 g HgS.
b) 0,1807 g „ 0,1040 g HgS.

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 59, 272 (1899).

Berechnet für $C_9H_5O_2N_4Hg$:		Gefunden:	
N	13,85	13,82	— %
Hg	49,57	a) 49,49	b) 49,64 „

Mäßig in heißem, wenig in kaltem Wasser, nicht in Äther, schwer in der Hitze, kaum in der Kälte in Alkohol löslich. Färbt sich mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarz.

Bei der Einwirkung von heißer konz. Salzsäure wird Phenyl-1-tetrazol zurückgebildet.

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat läßt sich in einer Aufschlämmung in Aceton unter Rühren und Kühlung beim Einleiten von Chlor[1]) fast quantitativ in Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (XXIII) überführen, das, aus Alkohol umkrystallisiert, ein feines, gelbweißes Krystallpulver vom Schmp. 124° (unter Zersetzung) darstellt.[2])

Ebenso läßt sich Phenyl-1-brom-5-tetrazol (XXIV) durch Schütteln von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat mit überschüssigem Bromwasser in quantitativer Ausbeute gewinnen. Schmp. 151° unter Zers.[3])

Phenyl-1-jod-5-tetrazol (XXV)

40,5 g (100 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII) wurden mit 250 ccm n-Jodlösung (enthaltend 31,75 g = 125 MM. Jod und 60 g Jodkalium) 3 Stunden geschüttelt. Der nach dem Entfärben mit etwas Natriumthiosulfat-lösung abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: Krystallpulver, das sich bei 140° unter Dunkelfärbung lebhaft zersetzt. Ausbeute: 26,7 g (98 MM.).

0,1806 g gaben 32,6 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,2039 g „ 0,1773 g AgJ.

---

[1]) Chlorwasser blieb ohne Einwirkung.

[2]) Vgl. H. Wille, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923; A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924; H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

[3]) Vgl. A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924; H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

Berechnet für $C_7H_5N_4J$:		Gefunden:
N	20,60	20,47 %
J	46,66	47,00 „

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung erwärmt, nach und nach einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak gelb färbt, vielleicht daß beigemengtes Phenyl-1-oxy-5-tetrazol-silber durch alkoholisches Ammoniak gelöst wird und so die gelbe Farbe des Jodsilbers stärker in die Erscheinung tritt.

Beim Erhitzen von Phenyl-1-jod-5-tetrazol mit Natriumäthylat tritt sehr schnell Abspaltung von Jod ein.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII)

6,1 g (15 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat wurden mit 2,1 g (15 MM.) Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die vom ungelösten Anteil getrennte Lösung schied beim Einengen und Abkühlen feine Nädelchen aus, die bei 203° schmelzen und durch Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe[1]) als N-Phenyl-N′-benzoyl-harnstoff erkannt wurden. Ausbeute: 0,9 g (3,8 MM.)

0,1748 g gaben 17,8 ccm N bei 23° und 761 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,67	11,44 %

Es scheinen offenbar Spuren von Wasser das zunächst entstandene Benzoyl-phenyl-carbodiimid in den Harnstoff übergeführt zu haben. Es würden bei den angewandten Mengen 15 MM. = 0,27 g Wasser genügt haben, den Carbodiimid-Abkömmling in den Harnstoff überzuführen. Da die Ausbeuten an N-Phenyl-N′-benzoyl-harnstoff sehr gering waren (3,8 MM. = 25 %), wären nur 0,07 g Wasser erforderlich gewesen. Bei einer Wiederholung des Versuches mit besonders sorgfältig

[1]) Das Vergleichspräparat wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff in trockenem Pyridin gewonnen [dies. Journ. [2] 59, 271 (1899)].

getrocknetem Benzol konnte der Harnstoff nicht herausgearbeitet werden, statt dessen Benzanilid (Blättchen aus Benzol, Schmp. 161°).

5,745 mg gaben 0,365 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$:		Gefunden:
N	7,11	7,27 %

Es ist natürlich dazu mit einer Polymerisation des bislang unbekannten Phenyl-benzoyl-carbodiimids zu rechnen, so daß die Versuche weitergehender Ergänzung bedürfen.

Spaltung von Phenyl-1-tetrazol (XI) unter Bildung von Phenyl-cyanamid

7,3 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol (XI) wurden mit 120 ccm 10 prozent. Natronlauge im Luftbad am Rückflußkühler verkocht. Die nach etwa einstündigem Erhitzen beendigte Stickstoffentwicklung lieferte 1210 ccm N bei 22° und 749 mm = 47,5 MM. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen glänzenden, etwas gelbstichigen Blättchen wurden durch den Schmp. 45° (auch den einer Mischprobe) und durch Eigenschaften als Phenyl-cyanamid[1]) (III, R = C_6H_5) gekennzeichnet. Ausbeute: 4,9 g (41,5 MM).

Spaltung von [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol unter Bildung von [p-Nitro-phenyl]-cyanamid

9,6 g (50 MM.) [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol (XX)[2]) wurden in 130 ccm 3 n-Natronlauge im Luftbad am Rückflußkühler verkocht, wobei nach etwa einstündigem Erhitzen unter lebhafter Stickstoffentwicklung (1240 ccm, 18°, 752 mm = 50 MM.) und Orangefärbung Lösung eintrat. Die sich beim Erkalten ausscheidenden orangeroten, glänzenden Blättchen (aus wenig Wasser umkrystallisiert), Ausbeute 8,6 g (46,5 MM.), wurden durch Zerlegung einer Probe mit verdünnter Salzsäure als [p-Nitro-phenyl]-cyanamid-natrium erkannt. Die sich abscheidenden gelblichen Nädelchen (aus wenig Alkohol umkrystalli-

[1]) Ber. 18, 3223 (1885).

[2]) M. Freund u. Th. Paradies, Ber. 34, 3121 (1901); A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

siert: derbe, gelbe Prismen) stellen [p-Nitro-phenyl]-cyanamid (XXI) dar und schmelzen beim Eintauchen in ein 180—190° heißes Bad unter Rotfärbung, werden dann, wohl unter Polymerisation, wieder fest[1]) und schmelzen auch bei weiterem Erhitzen bis auf 300° nicht mehr.

Andererseits konnte [p-Nitro-phenyl]-cyanamid-natrium als solches durch Überführung einer Probe in [p-Nitro-phenyl]-harnstoff beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure sichergestellt werden. Die bei 232° unter Zersetzung schmelzenden gelben Prismen erwiesen sich durch Analyse, Eigenschaften[2]) und den Schmelzpunkt einer Mischprobe als [p-Nitro-phenyl]-harnstoff.

0,1165 g gaben 23,6 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_3N_3$:		Gefunden:
N	23,21	23,51 %

Versuche zur Darstellung von Benzoyl-1-mercapto-5-tetrazol

Eine Aufschlämmung von 20 g (300 MM.) Natriumazid in 200 ccm siedendem absolutem Alkohol wurde unter lebhaftem Rühren im langsamen Kohlensäurestrom im Laufe einer halben Stunde mit 9,8 g (60 MM.) frisch destilliertem Benzoylsenföl[3]) versetzt und etwa 12 Stunden im Wasserbad weiter erhitzt. Der ungelöste Anteil hinterließ nach dem Ausziehen des überschüssigen Natriumazids mit Wasser 1,7 g (53 MM.) Schwefel. Der beim Eindunsten des alkoholischen Filtrates verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther (zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Senföles) aufgenommen. Die wäßrige alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich verfilzte weiße Nädelchen abschieden. Diese stellen, getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei 132° unter Zersetzung und Gelbfärbung schmilzt und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer

[1]) P. Pierron, Bl. **33** [3], **73**, (1905) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 441.

[2]) P. Pierron, a. a. O.

[3]) P. Miquel, A. ch. [5] **11**, 300 (1877); A. E. Dixon, Soc. **75**, 379 (1899).

Mischprobe[1]) als Benzoyl-cyanamid (XXVII) gekennzeichnet wurde. Ausbeute: 8 g (55 MM.).

Ein Versuch, durch Einwirkung von benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Benzoylsenföl zu Benzoyl-1-mercapto-5-tetrazol zu gelangen, führte nicht zum Ziel.

16,3 g (100 MM.) Benzoylsenföl wurden mit 80 ccm etwa 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entsprechend 115 MM. N_3H) im Druckgefäß im Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit trat jedoch, noch bevor die Siedetemperatur des Wassers erreicht war, unter Zertrümmerung des Gefäßes heftige Explosion ein. Diese ist wohl auf die Zersetzlichkeit des als Zwischenprodukt entstandenen [Benzoyl-thiocarbaminsäure]-azids ([Benzoylamino-thioameisensäure]-azids) (XXVI) zurückzuführen.

Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Cyanamide

1. [Benzoyl-amino]-5-tetrazol (XXXI) aus Benzoyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

7,3 g (50 MM.) Benzoyl-cyanamid (XXVII) wurden in der Druckflasche mit 30 ccm 10 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 70 MM. N_3H) 7 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mäßiger Druck festgestellt. Die krystalline Abscheidung stellt, aus viel Alkohol umkrystallisiert, Blättchen dar, die bei 284° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem durch Benzoylieren von Amino-5-tetrazol nach J. Thiele[2]) gewonnenen Präparat gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,7 g (41 MM.).

0,1786 g wurden unter Zusatz von etwas Alkohol mit 13,84 ccm n/10-NaOH versetzt und bis zur Lösung gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit n/10-HCl und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert, wobei 3,86 ccm n/10-HCl verbraucht wurden.

Ber. 9,44 ccm n/10-NaOH. Gef. 9,98 ccm n/10-NaOH.

---

[1]) O. Diels, Ber. 45, 876 (1912).

[2]) Ann. Chem. 287, 234 (1895). Bezüglich des Schmelzpunktes gibt Thiele nur an, daß die Verbindung über 250° unter Zers. schmilzt.

[Benzoyl-amino]-5-tetrazol[1]) ist sehr schwer auch in der Hitze in Wasser, nicht in Äther, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol und heißem Nitrobenzol, kaum in Benzol und Toluol löslich. Die Verbindung krystallisiert aus Nitrobenzol in Blättchen.

Es gelang nicht, die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Benzoyl-cyanamid (XXVII) bei Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur zu erzielen.

Auch der Versuch, durch Einwirkung von Bleioxyd auf Benzoyl-thioharnstoff in Gegenwart von Natriumazid im Kohlensäurestrom Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure[2]) an Benzoyl-cyanamid zu erreichen, führte nicht zum Ziel. Es wurde nur unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Benzoyl-thioharnstoff Benzoyl-cyanamid (XXVII) erhalten.

2. Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) aus Phenyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

H. Wille[3]) hat Phenyl-1-amino-5-tetrazol bei Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Monophenyl-thioharnstoff in Gegenwart von Bleiweiß erhalten. Daß die Reaktion auf der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylcyanamid beruht, wird durch nachstehende Versuche bewiesen.

5,9 g (50 MM.) Phenyl-cyanamid (III, $R = C_6H_5$) wurden in der Druckflasche mit 30 ccm 10 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 70 MM. N_3H) 7 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die krystalline Abscheidung (beim Öffnen wurde nur geringer Druck festgestellt) wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende weiße Blättchen dar, die bei 158° schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelz-

[1]) J. Thiele, Ann. Chem. **287**, 234 (1895): „Löst sich nicht oder nur spurenweise in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, schwer in heißem Alkohol, leicht in Alkalien."

[2]) Vgl. R. Stollé, Ber. **55**, 1290 (1922).

[3]) „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol". Inaug.-Diss Heidelberg 1923. Vgl. R. Stollé, Ber. **55**, 1294 (1922).

punkt einer Mischprobe als Phenyl-1-amino-5-tetrazol gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,1 g (44 MM.).

Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter, wenn Natriumazid in alkoholischer Lösung bzw. Aufschlämmung im Kohlensäurestrom auf Phenyl-cyanamid zur Einwirkung kommt.

3. [Phenyl-methyl-amino]-5-tetrazol (XXXII) aus Phenyl-methyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

6,6 g (50 MM.) Phenyl-methyl-cyanamid (XXVIII) wurden in der Druckflasche mit 54 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 75 MM. N_3H) 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle[1]) stellen, aus Wasser umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 139° dar. Geringe Mengen ließen sich noch durch Einengen der Mutterlauge — Gesamtausbeute: 1,7 g (10 MM.) — gewinnen; bei vollständigem Eindunsten der Mutterlauge blieb unverändertes Phenyl-methyl-cyanamid zurück.

0,1169 g gaben 42,10 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_9N_5$:		Gefunden:
N	40,00	39,87 %

0,1701 g verbrauchten 9,83 ccm n/10-KOH (ber. 9,71 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Leicht in heißem, mäßig in kaltem Wasser, glatt in Natronlauge und Sodalösung, mäßig in Äther, spielend in Alkohol löslich. Die sauer reagierende wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag.

[1]) Der beim Öffnen der erkalteten Flasche nachgewiesene Druck ist wohl auf Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen, mit der auch die schlechten Ausbeuten an [Phenyl-methyl-amino]-5-tetrazol zu erklären sein dürften. Tetrazolabkömmlinge scheinen, wofür auch Versuche in anderer Richtung sprechen, eine katalytische Wirkung auf den Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure auszuüben (vgl. Wirkung von Katalysatoren auf Stickstoffwasserstoffsäure, K. F. Schmidt, „Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure". Meddelanden från Åbo Akademis, No. 1. Åbo. 1923).

4. [Phenyl-äthyl-amino]-5-tetrazol (XXXIII) aus Phenyl-äthyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

7,3 g (50 MM.) Phenyl-äthyl-cyanamid[1]) (XXIX) wurden in der Druckflasche mit 86 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 120 MM. N_3H) 9 Stunden im Wasserbade erhitzt.[2]) Die ausgeschiedenen Krystalle stellen, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 170° dar. Ausbeute: 2,6 g (14 MM.).

0,0448 g gaben 15,1 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_5$:		Gefunden:
N	37,03	37,06 %

0,3020 g verbrauchten 16,07 ccm n/10-KOH (ber. 15,96 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ziemlich in Äther, spielend in Alkohol, leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löslichen Niederschlag.

5. [Phenyl-benzyl-amino]-5-tetrazol (XXXIV) aus Phenyl-benzyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

10,4 g (50 MM.) Phenyl-benzyl-cyanamid[3]) (XXX) wurden in der Druckflasche mit 90 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 125 MM. N_3H) 9 Stunden im Wasserbade erhitzt.[2]) Die ausgeschiedenen Krystalle stellen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 144° dar. Ausbeute: 5,8 g (23 MM.). Beim Eindunsten der Mutterlauge hinterblieb unverändertes Phenyl-benzyl-cyanamid.

---

[1]) Wurde dargestellt nach dem von W. Traube und E. v. Wedelstädt, Ber. **33**, 1384 (1900), für Phenyl-methyl-cyanamid (XXVIII) angegebenen Verfahren: $Sdp._{20}$ 153°.

[2]) Beim Öffnen ziemlich starker Druck, vgl. S. 294 Anm.

[3]) W. Traube u. E. v. Wedelstädt, Ber. **33**, 1384 (1900).

0,1350 g gaben 34,3 ccm N bei 26° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_5$:		Gefunden:
N	27,89	27,90 %

0,2688 g verbrauchten 10,73 ccm n/10-KOH (ber. 10,70 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit saurer Reaktion, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löst.

6. Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI)

Der Versuch wurde in der Erwartung unternommen, durch Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Phenyl-benzoyl-cyanamid [Phenyl-benzoyl-amino]-5-tetrazol und daraus durch Abspaltung der Benzoylgruppe Anilino-5-tetrazol zu erhalten.

5,6 g (25 MM.) Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) wurden in der Druckflasche mit 26 ccm 10 proz. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 60 MM. N_3H) 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen sehr starker Druck festgestellt, während der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure verschwunden war. Die krystalline Abscheidung stellt glänzende Blättchen dar, die bei 152° schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenyl-1-amino-5-tetrazol[1]) (XXXV) gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 1,6 g (10 MM.).

Beim Eindunsten der Mutterlauge blieb ein rotbraunes, stechend riechendes Öl zurück, aus dem sich auch nach längerem Stehen bei Eiskühlung kein festes Produkt abschied.

Ein Teil des Öles wurde mit etwa der halben Gewichtsmenge Anilin und etwas Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die krystalline Abscheidung erwies sich durch den Schmp. 233° (auch den einer Mischprobe) und die Eigenschaften als Carbanilid.

Der Rest des Öles wurde zunächst mit starker Salzsäure im Wasserdampfstrome destilliert, wobei Stickstoffwasserstoff-

[1]) Vgl. R. Stollé, Ber. 55, 1294 (1922); s. auch S. 293.

säure überging, und dann nach Zusatz von Natronlauge weiter gekocht, worauf in der Vorlage Anilin durch die Chlorkalkreaktion und die Diazotierbarkeit nachgewiesen wurde.

Das Öl bestand also wohl aus einem Gemisch von Phenylisocyanat und [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII).

7,4 g (50 MM.) Benzazid wurden mit 110 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 150 MM. N_3H) 8 Stunden in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen sehr starker Druck festgestellt. Die krystalline Abscheidung stellt, in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, Blättchen vom Schmp. 107° dar, die sich durch Analyse und Eigenschaften[1]) als [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII) erwiesen. Ausbeute: 6,5 g (40 MM.).

0,1045 g gaben 31,6 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$:		Gefunden:
N	34,57	34,50 %

Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL)

12,8 g (50 MM.) N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff[2]) (XXXIX) wurden mit 9,8 g (150 MM.) Natriumazid und 22,3 g (100 MM.) Bleioxyd in 200 ccm siedendem Alkohol etwa 12 Stunden in einem langsamen Kohlensäurestrom verrührt. Der beim Eindunsten der heißen, von überschüssigem Natriumazid und Schwefelblei getrennten Lösung verbleibende Rückstand schied beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag ab, der durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in ein schwerer lösliches Krystallpulver und in einen leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Anteil (Anilino-5-tetrazol) (XXXVII) zerlegt wurde.

Ersteres schmilzt bei 157° unter vorhergehendem Schrumpfen und wurde durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem durch Benzoylieren von Phenyl-1-amino-5-tetrazol dargestellten Produkt als Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) erkannt. Ausbeute: 9,3 g (35 MM.).

---

[1]) Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] **53**, 530 (1896); Curtius u. Burkhardt, dies. Journ. [2] **58**, 228 (1898); E. Oliveri-Mandalà u. F. Noto, Gazz. chim. **43**, I, 311 (1913) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 2024.

[2]) P. Miquel, A. ch. [5] **11**, 321 (1877).

Zur Darstellung des letzteren wurden 8 g (50 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) mit 7,8 g (55 MM.) Benzoylchlorid in 30 ccm trockenem Pyridin 6 Stunden im Luftbade am Rückflußkühler erhitzt. Das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde durch Erhitzen unter vermindertem Druck, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von Pyridin befreit und erstarrte beim Verreiben mit Äther krystallin. Aus Alkohol Krystallpulver, das bei 157° unter vorhergehendem Schrumpfen schmilzt. Ausbeute: 10,4 g (39 MM.).

0,0982 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_5$:		Gefunden:
N	26,42	26,19 %

0,1782 g (0,0895 g) verbrauchten 6,77 ccm (3,50 ccm) n/10-NaOH (ber. 6,73 bzw. 3,38 ccm). Phenolphthalein als Indicator.[1])

Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Die Verbindung reagiert, in Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen Lackmuspapier sauer.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen weißen, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag, wohl eines Silbersalzes.

Die Verbindung färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme hellgrün.

Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol ist recht beständig gegen Alkalien, während beim Abrauchen mit konz. Salzsäure die Benzoylgruppe abgespalten und Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) zurückgebildet wird.

Anilino-5-tetrazol (XXXVII)

Aus den bei der Einwirkung von Natriumazid und Bleioxyd im Kohlensäurestrom in alkoholischer Lösung auf N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (XXXIX) gewonnenen Mutterlaugen[2])

[1]) Auch Phenyl-1-[acetyl-amino]-5-tetrazol (XLI) [Ber. 55, 1294 (1922)] läßt sich in alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator mit Alkali titrieren: 0,1141 g verbrauchten 5,71 ccm n/10-KOH (ber. 5,62 ccm). Bezüglich des Verhaltens von Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol vgl. S. 300.

[2]) Vgl. S. 297.

ließen sich geringe Mengen feiner Nädelchen herausarbeiten, die bei 206° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen und Anilino-5-tetrazol darstellen.

0,0557 g gaben 0,1053 g CO_2 und 0,0250 g H_2O.
0,0700 g „ 26,8 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_7H_7N_5$:		Gefunden:
C	52,14	51,56 %
H	4,38	5,02 „
N	43,48	43,71 „

0,2225 g verbrauchten 13,97 ccm n/10-NaOH (ber. 13,81 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Ziemlich in heißem, kaum in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion, wenig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die wäßrige Lösung liefert mit wäßriger Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der in der Wärme ziemlich schwer in Salpetersäure löslich ist, wobei er sich in ein gelbes, flockiges Pulver verwandelt, anscheinend unter Nitrierung der Phenylgruppe.

Eine Probe Anilino-5-tetrazol wurde in wenig heißem Wasser gelöst und kurze Zeit mit etwas konz. Salpetersäure aufgekocht, wobei Gelbfärbung eintrat. Die beim Erkalten ausfallende krystalline Abscheidung stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei etwa 176° unter Zersetzung und Gelbfärbung zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen. Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht eine diazotierbare und kuppelnde Verbindung, so daß Nitranilino-5-tetrazol vorliegen dürfte.

Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XLIV)

Die Verbindung wurde zum Vergleich mit Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) aus Phenyl-2-amino-5-tetrazol[1]) dargestellt.

4 g (25 MM.) Phenyl-2-amino-5-tetrazol wurden mit 5 g (35 MM.) Benzoylchlorid in 30 ccm trockenem Pyridin 3 Stdn. im Luftbade am Rückflußkühler erhitzt. Die rotgefärbte Lö-

[1]) R. Stollé u. O. Orth, Ber. 58, 2103 (1925).

sung wurde in verdünnte Salpetersäure gegossen, wobei sich ein flockiger Niederschlag abschied, der, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 164° darstellte.

4,360 mg gaben 10,110 mg CO_2 und 1,560 mg H_2O.
2,440 mg „ 0,556 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_5$:		Gefunden:
C	63,37	63,26 %
H	4,18	4,00 „
N	26,42	26,59 „

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen flockigen weißen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag.

Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol reagiert, in Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Lackmuspapier neutral, geht aber leicht auf Zusatz von Natronlauge in Lösung, läßt sich jedoch in alkoholischer Lösung mit n/10-Kalilauge bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator nicht titrieren.

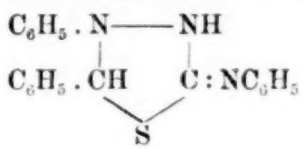
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden

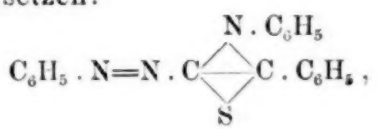
Von **M. Busch**

(Eingegangen am 9. Januar 1930)

Während Semicarbazid und Thiosemicarbazid sowie deren 4-Alkylderivate $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{N}H.\overset{3}{C}O(S).\overset{4}{N}HR$ sich bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen zu Semicarbazonen vereinigen, ist eine derartige Kondensation bei den 1-Alkylderivaten naturgemäß ausgeschlossen, doch vermögen deren geschwefelte Abkömmlinge unter besonderen Bedingungen leicht und glatt mit den genannten Carbonylverbindungen zu reagieren. So habe ich mit H. Ridder[1]) gefunden, daß 1,4-Diphenylthiosemicarbazid in alkoholischer Salzsäure sich mit Aldehyden glatt zu gelben Hydrochloriden vereinigt, deren Basen schön rot gefärbt erscheinen. Die seiner Zeit für das mit Benzaldehyd entstehende Produkt unter Vorbehalt gegebene Formulierung



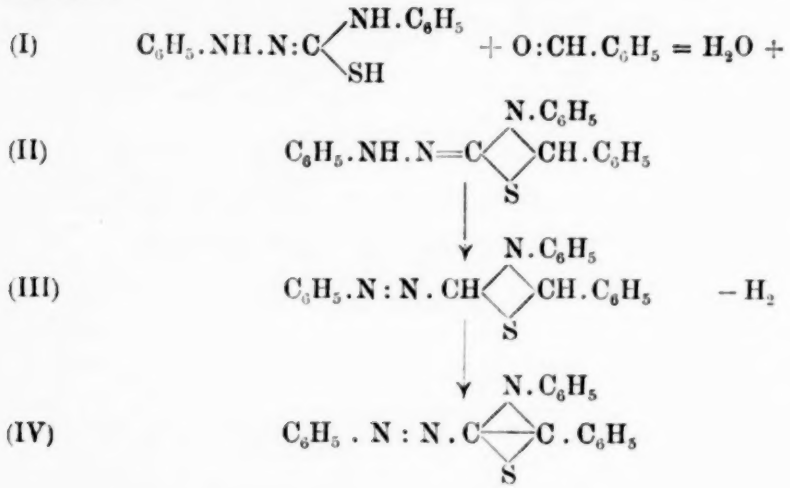
als eines Thiobiazolon-anils wird jedoch der intensiven Färbung der Verbindung nicht gerecht, sie ist vielmehr durch die folgende zu ersetzen:



die eine Azogruppe als Chromophor enthält. Die Synthese verläuft unter dem Einfluß der alkoholischen Salzsäure folgender-

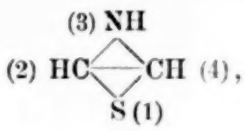
[1]) Ber. **30**, 849.

maßen, wobei das Thiosemicarbazid sich in die Enolform einstellt:

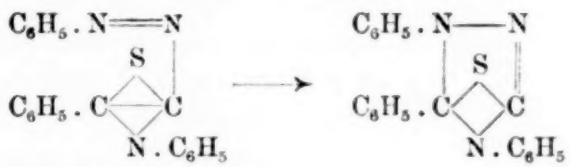


Das in der ersten Phase des Prozesses entstehende Produkt II läßt sich ohne Schwierigkeit fassen. Bringt man in den a. a. O. angegebenen Verhältnissen Semicarbazid, Aldehyd und alkoholische Salzsäure zusammen, so erfolgt unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit bald Lösung; die zunächst violett gefärbte Lösung hellt sich nach einiger Zeit auf und nun wird durch Äther ein farbloses, dickflüssiges Öl gefällt, in dem das Hydrochlorid der Base II vorliegt; dies Salz wird durch verdünnte Säuren leicht in seine Komponenten Semicarbazid und Aldehyd gespalten. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit aber einige Zeit stehen, so färbt sie sich mehr und mehr gelb und nun kann durch vorsichtigen Zusatz von Äther das früher bereits beschriebene, zitronengelbe Hydrochlorid zur Abscheidung gebracht werden. Die hier unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgende Oxydation läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen Nitrobenzol erheblich beschleunigen. Das Endprodukt der Reaktion, das gelbe Salz bzw. dessen rote Base, enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als früher angenommen wurde; tatsächlich stimmen die von H. Ridder a. a. O., wie neuerdings ausgeführte Analysen auch besser auf die Formel $C_{20}H_{15}N_3S$ wie auf die zunächst vermutete $C_{20}H_{17}N_3S$. Im Einklang mit Formel IV gibt die Verbindung beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure nicht mehr Benzaldehyd ab; die nur sehr schwer erfolgende hydrolytische Spaltung führt hier zur

Benzoesäure. Die rote Base enthält also den bisher nicht beobachteten Vierring



den wir cycl. 1,3-Thiaz-2,4-dimethin benennen wollen; er ist nach den vorstehenden Darlegungen aus dem intermediär gebildeten Derivat des cycl. Thiazdimethylen (III) durch Autoxydation entstanden. Die rote Base ist darnach als 2-Phenylazo-3,4-diphenyl-thiazdimethin (IV) anzusprechen; während der Thiazdimethylenring (II) bzw. (III) sehr leicht aufzuspalten ist, erweist sich das Thiazdimethin beim Erhitzen mit Mineralsäuren als auffallend beständig, jedoch kommt die in diesem Vierring herrschende Spannung anderweitig zum Ausdruck; in Lösung wie selbst im krystallinen Zustand wandelt sich die Base IV bald in das nur noch schwach gelbliche Endothio-triazol



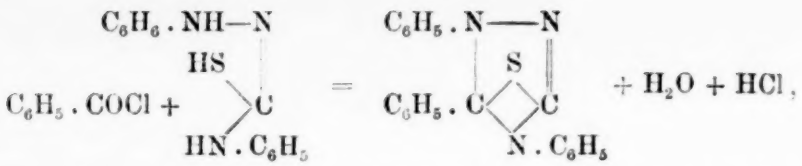
um, in dem offenbar der Ausgleich der Valenzen ein günstigerer ist. Wir sehen hier den ganz analogen Vorgang wie bei der Umlagerung der Endoxy-hydrazomethylene in Endoxy-tetrazole.[1] Das Umlagerungsprodukt, das Triphenyl-endothio-triazol, ist durch hohen Schmelzpunkt (330°) und große Beständigkeit ausgezeichnet, basische Eigenschaften läßt es nicht mehr erkennen. Wir sind diesem sehr fest gefügten heterocyclischen Gebilde schon auf verschiedenen Wegen begegnet, die über seinen Aufbau, entsprechend obiger Formel, keinen Zweifel lassen.

So entsteht dies Triazol bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenylthiosemicarbazid[2]

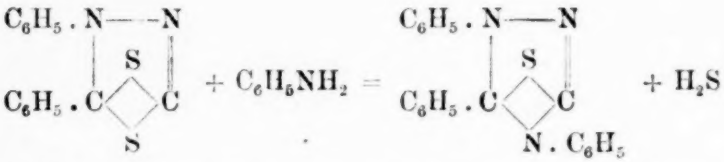
---

[1]) M. Busch u. W. Schmidt, Ber. **62**, 1451 (1929).

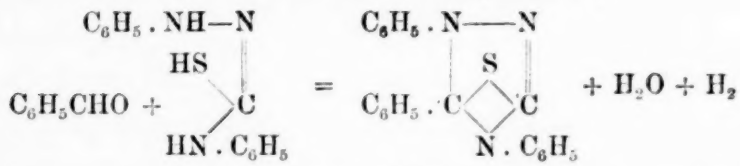
[2]) Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider, dies. Journ. [2] 67, 220 (1903).



ferner beim Erhitzen von Diphenyl-endothio-thiobiazolin mit Anilin[1])



sowie endlich auch direkt aus Diphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd bei höherer Temperatur[2]):



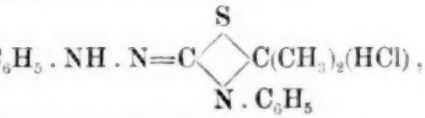
Bei der letztgenannten Synthese ist die Ausbeute an Triazol eine sehr mangelhafte, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Semicarbazids der Reaktion entzogen wird, indem der abgespaltene Wasserstoff sich auf letzteres wirft, wobei, wie ich mich neuerdings überzeugte, Schwefelwasserstoff entbunden wird. Jedenfalls zeigt auch diese Synthese deutlich, welche Neigung zur Bildung des beständigen Endothio-triazol-Komplexes besteht.

Im Einklang mit der nunmehr gewonnenen Erkenntnis steht das Verhalten solcher Kondensationsprodukte, bei denen eines der beiden in II der Oxydation anheimfallenden Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt ist. Hier kann entweder wie bei den 1-Alkyl-4-dialkyl-thiosemicarbaziden die Reaktion zu einem Thiobiazolin führen

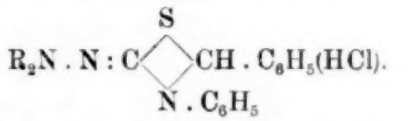
[1]) Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider, dies Journ. [2] 67, 14 (1903).

[2]) Busch u. Holzmann, Ber. 34, 324 (1901).

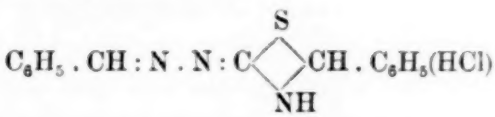
das farblos und gegen Oxydation beständig sein muß — und das ist tatsächlich der Fall —, oder aber es können Derivate des Thiazdimethylens bzw. Hydrazone eines Oxothiazdimethylens entstehen, die wie II leicht in die Komponenten zerfallen und zu der Umwandlung II → III → IV nicht mehr befähigt sind. Diesen Fall haben wir einerseits bei den Kondensationsprodukten aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Ketonen: Aceton vereinigt sich mit dem Carbazid zu dem farblosen, nicht oxydablen Hydrazonsalz



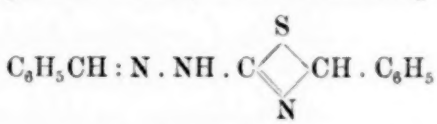
andererseits führt die Kondensation von 1-Dialkylthiosemicarbaziden mit Aldehyden zu farblosen Salzen, die ebenfalls keiner weiteren Veränderung unterliegen:



Thiosemicarbazid nimmt in alkoholischer Salzsäure 2 Mol. Benzaldehyd auf und das entstehende Salz ist identisch mit einem, das man bei der Einwirkung des Aldehyds auf Benzal-thiosemicarbazon bekommt; es kann sich also nur um folgende Verbindung handeln

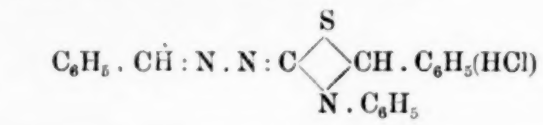


Die dem gelblichen Salz entsprechende Base existiert in zwei Formen, einer vergänglichen gelben und einer farblosen. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt die gelbe Base die oben verzeichnete Konstitution (den gelben Aldazinen entsprechend), während in der farblosen Base, die sich unter Umständen schnell aus der gelben bildet, das Desmotrope



vorliegen dürfte. Die farblose Base zerfällt sehr leicht in Benzaldehyd und Benzal-thiosemicarbazon. Ähnliche Verhält-

nisse findet man bei dem aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd resultierenden Salz



Hier ist die Base orangefarben, sie bildet — im Einklang mit der oben dargelegten Auffassung — aber kein farbloses Isomere, sondern zerfällt außerordentlich leicht in Benzaldehyd und Benzalphenyl-thiosemicarbazon.

Versuche

Mit **Eugen Wagner** und **Willy Renner**

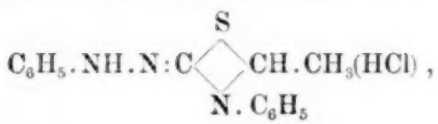
1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd

Bringt man die Komponenten in alkoholischer Salzsäure zusammen, wobei man vom Aldehyd etwas mehr als die äquimolekulare Menge nimmt, so färbt sich die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung schwach violett — bei weniger reinem Semicarbazid auch grün — und das Semicarbazid geht langsam in Lösung, eventuell erwärmt man noch gelinde. Jetzt enthält die Lösung das salzsaure Salz des Thiaz-dimethylens (II), das durch Äther als fast farbloses, zähflüssiges Öl gefällt wird. Aus seiner alkoholischen Lösung wird die entsprechende Base durch Ammoniak als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt; wird dieser in Äther gelöst und das Solvens zur Verdunstung gebracht, so hinterbleibt ein bräunliches Öl, das keinerlei Neigung zum Krystallisieren zeigte; da es im Gegensatz zu dem zunächst erhaltenen Niederschlag von Äther nur mehr schwer aufgenommen wird, scheint die Base schon eine Veränderung erlitten zu haben. Base wie Salz spalten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd ab. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit dagegen bei Zimmertemperatur stehen, so wird sie nach einer gewissen Zeit fast wasserhell, um sich dann mehr und mehr gelb zu färben (Oxydation zu IV). Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen ab; enthält die alkoholische Lösung 2—3% Salzsäure, so ist der Prozeß schon nach ein

bis zwei Stunden beendet, während er sich über mehrere Tage erstreckt, sobald der Gehalt an HCl über 10% hinausgeht. Ist die Reaktion beendet, so krystallisiert auf vorsichtigen Zusatz von Äther (bis zur beginnenden Trübung) das intensiv citronengelbe Hydrochlorid des Thiazdimethins in feinen, meist zu Drusen verwachsenen Nädelchen aus. Bezüglich der Eigenschaften des Salzes wie der zugehörigen roten Base ist den früheren Angaben hinzuzufügen, daß beim Kochen mit 20 prozent. Schwefelsäure die Azoverbindung kaum angegriffen wird; erst durch Kochen mit 40—50 prozent. Säure oder Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck bei 130° kann die Hydrolyse erzwungen werden, wobei als ein Spaltprodukt Benzoesäure in geringer Menge entsteht.

Die Formeln der a. a. O. beschriebenen Kondensationsprodukte von Diphenyl-thiosemicarbazid mit m-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd sind natürlich entsprechend der jetzt gewonnenen Auffassung abzuändern, während die Konstitution des aus 1-Phenyl-4-dibenzyl-thiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd resultierende Thiobiazolins (a. a. O. S. 855) zu Recht besteht.

Dagegen dürfte das aus Diphenylthiosemicarbazid und Acetaldehyd gewonnene, in wasserhellen Krystallen anfallende Hydrochlorid seinem Verhalten nach das Salz



d. h. des Phenylhydrazons des 2-Methyl-3-phenyl-4-oxothiazdimethylens sein, das auffallenderweise der Autoxydation nicht anheimfiel.

Das Salz zeigt die für diese Thiazdimethylenderivate so charakteristische Empfindlichkeit gegen wäßrige Mineralsäuren, die schon bei gewöhnlicher Temperatur zur hydrolytischen Spaltung führt. Die Base läßt sich durch Übergießen des Hydrochlorids mit konz. Ammoniakflüssigkeit als farbloses oder bräunliches Öl erhalten, das leicht von Äther aufgenommen wird. Löst man dieses Öl in kaltem Alkohol, gibt Wasser bis zur Trübung und dann Äther bis zur Klärung hinzu, so krystallisiert der Körper beim Verdunsten des Äthers in zu

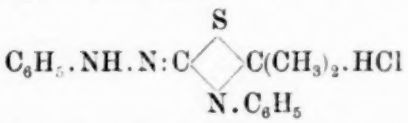
Büscheln vereinigten derben Nädelchen aus, die bei 112° zu einem farblosen Öl schmelzen.

Das Produkt zeigt gegen verdünnte Schwefelsäure das charakteristische Verhalten; schon bei gelindem Erwärmen macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, während gleichzeitig Diphenylthiosemicarbazid zur Abscheidung kommt.

6,061 mg gaben 0,833 ccm N bei 17° und 737 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3S$:		Gefunden:
N	15,61	15,68 %

1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Aceton,



1 g Thiosemicarbazid wurde mit überschüssigem Aceton in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (etwa 5 prozent.) zusammengebracht, wobei das Carbazid unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit bald in Lösung geht. Nach kurzer Zeit beginnt das Hydrochlorid in Büscheln von farblosen Nadeln auszukrystallisieren. In Gegenwart von Wasser, ja partiell selbst beim Lösen in Alkohol, zerfällt das Salz in seine Komponenten. Schmp. 155°.

0,1585 g gaben 19,0 ccm N bei 18° und 735 mm.
0,172 g „ 0,079 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3S.HCl$:		Gefunden:
N	13,14	13,37 %
Cl	11,13	11,33 „

1-Phenyl-4-methylphenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd

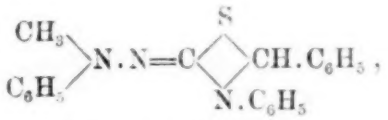
2,6 g Semicarbazid wurden in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (6 prozent.) fein suspendiert, 1,5 g Benzaldehyd hinzugefügt und schwach erwärmt, bis Lösung eingetreten. Auf Zusatz von Äther setzte sich ein dickflüssiges Öl ab, aus dem durch Behandeln mit Alkohol ein krystallines Produkt in schwach grünlichgrauen Nädelchen erhalten wurde, die unscharf bei 123° schmelzen. Die Substanz erwies sich halogenfrei; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Benzaldehyd

abgespalten. Der Stickstoffgehalt entspricht dem des Methylanilino-diphenyl-dihydrothiobiazols

0,1185 g gaben 12,5 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3S$:		Gefunden:
N	12,17	11,96 %

Methylphenylhydrazon des Diphenyl-oxothiazdimethylens,



aus 1-Methyl-phenyl-4-phenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd

2,6 g Semicarbazid wurden mit 1,5 g Benzaldehyd in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (6 prozent.) bis zur Lösung des Carbazids gelinde erwärmt. Durch Äther wird nun ein salzsaures Salz als mikrokrystallines Pulver gefällt, fügt man jedoch vorsichtig Äther bis zur eben beginnenden Trübung zur Reaktionsflüssigkeit, so kommt innerhalb 1—2 Tagen das Hydrochlorid in schönen, wasserhellen, glasglänzenden, würfelähnlichen Krystallen zur Abscheidung, die bei 182° unter Aufschäumen schmelzen. Sie verwittern an der Luft sehr schnell; innerhalb weniger Minuten zerfallen sie zu einem weißen Pulver. Eine schnell zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge befreite Probe erlitt im Trockenschrank bei 100° einen Gewichtsverlust, der einem Gehalt von 2 Mol. Alkohol entspricht.

0,874 g zeigten 0,187 g Gewichtsabnahme.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3S.HCl + 2C_2H_6O$:		Gefunden:
Alkohol	20,8	21,3 %

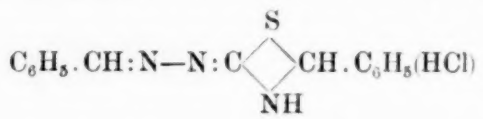
Das schnell durch Äther gefällte Salz enthält Krystallalkohol nicht.

0,133 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3S.HCl$:		Gefunden:
N	11,00	10,9 %

Wird das Salz mit Wasser erwärmt, so macht sich bald der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Übergießt man das Salz mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine ölige Base, deren ätherische Lösung beim Verdunsten wieder ein zähflüssiges Öl hinterließ. Aus der ätherischen Lösung ließ sich übrigens durch alkoholische Salzsäure das ursprüngliche Salz zurückgewinnen.

Thiosemicarbazid und Benzaldehyd,



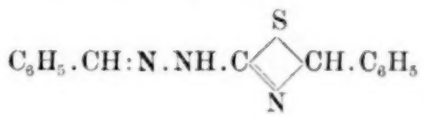
2 g Thiosemicarbazid wurden in 50 ccm alkoholischer Salzsäure (12 prozent.) mit 5 g Benzaldehyd (2 Mol) auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Carbazid in Lösung gegangen. Das entstandene Salz fällt in derben, gelben Krystallen an. Schmp. 185—186°. Wie eingangs bereits bemerkt, kommt man zu dem gleichen Produkt, wenn man Benzalthiosemicarbazon, $C_6H_5.CH:N.NH.CS.NH_2$, als Ausgangsmaterial wählt.

0,1911 g gaben 0,4159 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.
0,1921 g „ 23,5 ccm N bei 14,5° und 736 mm.
0,1791 g „ 0,0844 g AgCl.
0,2156 g „ 0,1706 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3SCl$:		Gefunden:
C	59,31	59,37 %
H	4,62	5,11 „
N	13,84	13,90 „
S	10,54	10,88 „
Cl	11,70	11,72 „

Da das Salz bei Gegenwart von Wasser leicht in Benzalthiosemicarbazon und Benzaldehyd zerfällt, wurde es zur Gewinnung der Base mit konz. alkoholischem Ammoniak übergossen, wobei es sich im ersten Moment gelb färbt und dann bald Lösung unter Abscheidung von Salmiak erfolgt. Die fast farblose Flüssigkeit wurde nun mit Wasser bis zur Trübung verdünnt, worauf nach längerer Zeit weiße, runde Krystalldrusen zur Abscheidung kamen; durch Umkrystallisieren des getrockneten Produktes aus wasserfreiem Benzol resultierten

flache Nadeln, die sich als Benzalthiosemicarbazon erwiesen. Aus der ammoniakalischen Reaktionsflüssigkeit kamen aber bei weiterem Verdunsten Aggregate aus farblosen, mikrokrystallinen Blättchen zum Vorschein, die unscharf über 90° schmolzen und schon beim Erwärmen in Wasser Benzaldehyd abspalteten, auch selbst beim Versuch, sie aus Benzol umzukrystallisieren, Benzal-thiosemicarbazon zurücklieferten. Der N-Bestimmung zufolge dürfte in diesem Produkt die Base



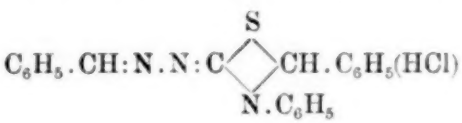
vorliegen.

0,1023 g gaben 14,1 ccm N bei 13° und 738 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$:		Gefunden:
N	15,72	15,97 %

Übergießt man das Hydrochlorid mit konz. Lauge, so entsteht ein gelbes Produkt, das kaum von Äther, am besten von Chloroform aufgenommen wird, aber aus allen Solventien als zähes, gelbes Öl zur Abscheidung kam. Durch Alkohol wird es in der Wärme zersetzt.

4-Phenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd,



Ähnlich dem Thiosemicarbazid verhält sich dessen 4-Phenylderivat, das in alkoholischer Salzsäure ebenfalls 2 Mol Aldehyd aufnimmt. Aus einer Lösung von Carbazid (1,6 g) und Benzaldehyd (2,5 g) in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (10 prozent.) krystallisierte auf vorsichtigen Zusatz von Äther das Salz in gelben, aus Nädelchen bestehenden Drusen aus. In Wasser und selbst beim Erwärmen in Alkohol macht sich schon partieller Zerfall in Aldehyd und Benzal-phenyl-thiosemicarbazon geltend. Aus alkoholischer Salzsäure läßt sich das Hydrochlorid umkrystallisieren und fällt dann in Nädelchen an, die über 145° zu erweichen beginnen und gegen 150° zu einem rotgelben Öl schmelzen. Ausbeute quantitativ.

0,1077 g gaben 0,2549 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.
0,2385 g „ 23,3 ccm N bei 17° und 743 mm.
0,148 g „ 0,086 g $BaSO_4$.
0,237 g „ 0,0869 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_3SCl$:		Gefunden:
C	66,40	64,55 %
H	4,74	5,03 „
N	11,06	11,08 „
S	8,43	8,10 „
Cl	9,35	9,07 „

Mit konz. Kalilauge übergossen, liefert das Salz ein orangefarbenes Pulver, das sich schwer in Äther löst; diese Lösung entfärbt sich beim Verdunsten mehr und mehr und man erhält neben einer sehr geringen Menge orangefarbener Nädelchen farblose Krystalle, die sich als Benzal-phenyl-thiosemicarbazon erwiesen. Die Chloroformlösung der gefärbten Base war bereits nach einer Stunde farblos geworden und hinterließ beim Verdunsten ausschließlich das zuletzt genannte Semicarbazon. In alkoholischem Ammoniak wird das Salz sofort in Aldehyd und Semicarbazon zerlegt.

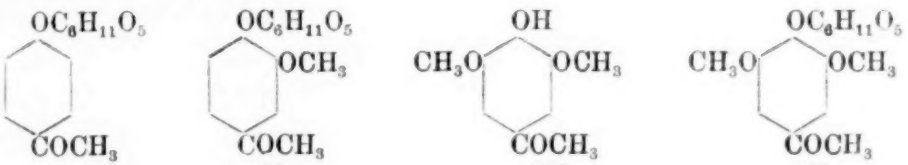
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaaldehyds

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 3. Januar 1930)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der in der Natur sehr verbreiteten Glucoside, die sich von den aromatischen Oxyketonen ableiten. So hatte Tauret[1]) aus den Nadeln der Edeltanne (Pinus picea) ein schön krystallisiertes Glucosid isoliert, das er mit dem Namen Picein belegt hat. Nach den Untersuchungen von Tauret sowie von Charon und Zamanos[2]) zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Paraoxyacetophenon und Glucose. Vor mehreren Jahren führte ich die Synthese[3]) dieses natürlichen Glucosids aus, indem ich zunächst Paraoxyacetophenon mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoparaoxyacetophenon kondensierte und daraus durch Verseifung mit kalter Barytlauge das freie Glucosid (I) gewann.



I II III IV

Desgleichen hatte Moore[4]) im Rhizom von Apocynum androsaemifolium ein Glucosid aufgefunden, das er als Androsin bezeichnete. Vor einiger Zeit stellte ich aus Acetovanillon[5]) und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon

[1]) Compt. rend. **119**, 80; Bull. soc. chim [3] **19**, 944 (1899).
[2]) Compt. rend. **113**, 741.
[3]) Dies. Journ. **88**, 764 (1913).
[4]) Journ. chem. Soc. **95**, 734 (1909).
[5]) Dies. Journ. **95**, 217 (1918).

dar, eine Verbindung, die bei der Verseifung mit kalter Barytlauge in Glucoacetovanillon (II) überging. Diese Verbindung[1]) erwies sich vollkommen identisch mit dem natürlichen Glucosid Androsin. Vor kurzem teilte ich die Synthese[2]) des Acetosyringons (III) durch Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols mit. Da nach den Untersuchungen von Karrer und Widmer[3]) viele Anthocyanidine bei der Hydrolyse als eine Komponente Syringasäure liefern, hiernach dieselbe Atomgruppierung führen wie das Acetosyringon. Diese Gründe veranlaßten mich, die Synthese des Glucoacetosyringons (IV) durchzuführen. Zu diesem Zwecke kondensierte ich Acetosyringon in acetonisch-wäßriger Lösung mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoacetosyringon. Bei der Verseifung mit kalter Barytlauge entstand aus der Tetraacetylverbindung das freie Glucosid (IV). Dieses Glucosid wurde in der Natur noch nicht aufgefunden, da es aber nicht unwahrscheinlich ist, daß es auch in der Natur vorkommt, so wird, da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, seine eventuelle Isolierung sehr erleichtert sein.

Unter den natürlichen Glucosiden hat man auch mehrere aufgefunden, wie das Helicin[4]) und das Salinigrin[5]), die ihrer Konstitution nach Glucoside von Oxyaldehyden sind. Ebenso entstehen solche Verbindungen auch beim oxydativen Abbau von natürlichen Glucosiden, wie das Glucovanillin und der Glucosyringaaldehyd. So hatte Körner[6]) bei der vorsichtigen Oxydation des Syringins, des Glucosids von Syringa vulgaris, mit Kaliumpermanganat den Glucosyringaaldehyd erhalten. Da ich vor einiger Zeit[7]) eine bequeme Synthese des Syringaaldehyds aufgefunden habe, so war damit die Möglichkeit gegeben, auch die Synthese dieses Glucosids zu versuchen. Bei der Kondensation des Syringaaldehyds mit Acetobromglucose erhielt ich den Tetraacetylglucosyringaaldehyd. Die Verseifung

[1]) Dies. Journ. **110**, 123 (1925).
[2]) Dies. Journ. **121**, 255 (1929).
[3]) Helv. chim. acta **10**, 5 (1927).
[4]) Ber. **14**, 2097 (1881).
[5]) Chem. Ztg. **24**, 352.
[6]) Gaz. chim. ital. **18**, 210 (1888).
[7]) Ann. Chem. **395**, 273 (1913).

dieses Acetylproduktes zum freien Glucosid bereitete sehr große experimentelle Schwierigkeiten, da der Glucoserest schon durch kalte, sehr verdünnte Barytlauge abgespalten wurde. Schließlich gelang die Verseifung durch längeres Schütteln des Acetylproduktes mit kalter 2,5 prozent. Ammoniaklösung. Das synthetische Produkt zeigte einen viel höheren Schmelzpunkt als Körner ihn angibt. Leider hatte Körner die optischen Konstanten seines Glucosides nicht bestimmt, daher läßt sich vorläufig keine Entscheidung treffen über die Ursache der Differenz der Schmelzpunkte der beiden Substanzen.

Experimenteller Teil

Tetraacetylglucoacetosyringon

Das zur Darstellung der Verbindung nötige Acetosyringon stellte ich nach der vor kurzem mitgeteilten Vorschrift[1]) dar.

2 g Acetosyringon wurden in einer Lösung von 0,4 g Natriumhydroxyd in 35 ccm Wasser aufgelöst. Dann fügt man nach und nach unter guter Kühlung bei 14—16° eine Lösung von 4 g Acetobromglucose in 35 ccm Aceton hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur das Aceton abgesaugt, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und öfters gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Substanz wurde in heißem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser versetzt, wobei das Acetylprodukt auskrystallisiert. Ausbeute 2,1 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmilzt die Substanz bei 119—120°.

3,950 mg gaben 7,955 mg CO_2 und 2,100 mg H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_{18}$:		Gefunden:
C	54,73	54,91 %
H	5.70	5,90 „

Die Substanz bildet farblose Nadeln, die leicht löslich sind in Alkohol, Aceton und Benzol. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin.

---

[1]) A. a. O.

Glucoacetosyringon

Die Verseifung des Tetraacetylglucosids erfolgt am zweckmäßigsten mit kalter Barytlauge und die Isolierung des freien Glucosids geschieht auf nachfolgende Weise:

3 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucoacetosyringon wurden mit einer 6 prozent. wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd 10 Stunden lang an der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Nachdem in den ersten 2 Stunden das Glucosid vollkommen in Lösung ging, schieden sich nach 10 Stunden 0,6 g einer Substanz aus, die abfiltriert wurden und sich als Bariumsalz des Acetosyringons erwiesen. In das Filtrat wurden 2 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet und das ausfallende Bariumcarbonat durch eine Pukallsche Zelle von der Lösung getrennt. Die Lösung wurde im Vakuum bei 35° bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Vakuumexsiccator ausgetrocknet und dann gepulvert. Das Pulver wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dem ersten Auszug krystallisierte das Glucosid beim Erkalten aus. Ausbeute 0,5 g. Durch Eindampfen der alkoholischen Auszüge im Vakuum bei 35° konnten noch weitere 0,1 g des Glucosids gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 208—209°.

4,480 mg gaben 8,780 mg CO_2 und 2,520 mg H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_9$:		Gefunden:
C	53,63	53,44 %
H	6,14	6,25 „

Das Glucosid ist leicht löslich in Aceton und in warmem Alkohol.

Tetraacetylglucosyringaaldehyd

Den zu nachfolgenden Versuchen nötigen Syringaaldehyd stellte ich nach meinem Verfahren[1]) dar.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 4 g Syringaaldehyd in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser gelöst und 18 Stunden lang in der Maschine mit einer ätherischen (60 ccm) Lösung von 8 g Acetobromglucose ge-

[1]) A. a. O.

schüttelt. Schon während der Reaktion scheidet sich das Kondensationsprodukt aus und wird am Ende der Reaktion abfiltriert. Das Rohprodukt wurde zuerst mit ganz verdünntem Alkali, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g. Die ätherische Mutterlauge wurde mehrmals zur Entfernung des freien Syringaaldehyds mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und lieferte beim freiwilligen Verdunsten des Äthers noch 0,1 g des Acetylproduktes.

0,1725 g gaben 0,3395 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{28}O_{18}$:		Gefunden:
C	53,90	53,67 %
H	5,46	5,51 „

Der Tetraacetylglucosyringaaldehyd krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 158—159° schmelzen; leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther.

Glucosyringaaldehyd

Die Verseifung des Acetylproduktes bereitete sehr große experimentelle Schwierigkeiten, denn bei der Ausführung der Verseifung auf üblichem Wege mit verdünnter Barytlauge trat vollständige Spaltung des Glucosids ein. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang die Verseifung mit ganz verdünntem Ammoniak in der Schüttelmaschine.

1 g ganz fein gepulvertes Acetylprodukt wurde mit 80 ccm 2,5 prozent. Ammoniaklösung 20 Stunden lang in der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Wenig (0,4 g) unverändertes Ausgangsmaterial wurde abfiltriert und die Mutterlauge im Vakuum unter 12 mm und bei 40° eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuumexsiccator ganz getrocknet und mit Essigester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wird noch warm filtriert; beim Erkalten krystallisiert das Glucosid aus.

0,1283 g gaben 0,6461 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.
0,1678 g „ 0,3226 g CO_2 „ 0,0906 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}N_{20}O_9$:		Gefunden:	
C	52,32	52,30	52,42 %
H	5,63	5,88	5,90 „

Zur optischen Analyse wurde die wäßrige Lösung des Glucosids verwendet. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,1338 g, Gewicht der Gesamtlösung = 10,7662 g. Die Dichte war bei 20° $d^{20} = 1{,}0033$. Im Natriumlichte zeigte die Lösung im 1 dm-Rohr bei 20° eine Drehung von $\alpha = -1{,}6°$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{20} = -12{,}83°.$$

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, in kaltem Essigester sehr schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme; in Äther fast unlöslich. Schmp. 210—211°. Die Verbindung zeigt Aldehydreaktionen; sie erwies sich bei der quantitativen Stickstoffanalyse stickstofffrei; somit reagiert bei jener großen Verdünnung das Ammoniak nicht mit der Aldehydgruppe.

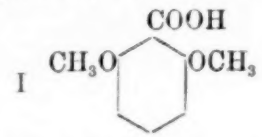
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

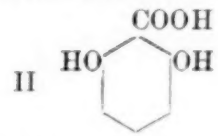
Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure. II

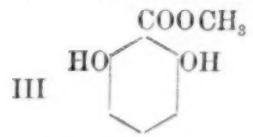
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 3. Januar 1930)

Vor kurzem[1]) teilte ich in diesem Journale eine neue zweckmäßige Darstellungweise der Dimethyl-γ-resorcylsäure (I) mit und untersuchte auch schon mehrere Umwandlungen dieser Säure. In Fortsetzung dieser Arbeit versuchte ich jetzt den Dimethyl-γ-resorcylsäuremethylester nach der Claisenschen Reaktion mittels essigsaurem Äthyl durch metallisches Natrium zur entsprechenden Ketosäure zu kondensieren, jedoch vergeblich; es trat keine Kondensation ein. Gleichfalls erfolglos







verlief der Versuch durch Einwirkung von 2,6-Dimethoxy-1-benzonitril auf Methylmagnesiumjodid nach der Blaiseschen[2]) Methode zum entsprechenden Keton zu gelangen; das Cyanid wurde unverändert zurückgewonnen. Bei früheren Versuchen[3]) durch Abspaltung der beiden Alkyle aus der Dimethyl-γ-resorcylsäure zur γ-Resorcylsäure zu gelangen, erhielt ich unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls Resorcin. Unter Verwendung von milderen Versuchsbedingungen gelang jetzt auch, diese Reaktion zu bewerkstelligen und in guter Ausbeute so die γ-Resorcylsäure (II) darzustellen. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Verfahren von Sennhofer und Brunner den großen Vorteil, daß hierbei nicht auch die isomere β-Resorcylsäure entsteht, und noch dazu in überwiegender Menge. Mit der so gewonnenen γ-Resorcylsäure stellte ich Veresterungsversuche an und gewann den noch unbekannten Methylester (III).

---

[1]) Dies. Journ. [2] **121**, 259 (1929).
[2]) Compt. rend. **132**, 38 (1901).
[3]) A. a. O.

Entgegen der Victor Meyerschen Regel ließ sich die γ-Resorcylsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 33% in den Ester umwandeln.

Experimenteller Teil

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurde nach dem vor kurzem angegebenen[1]) Verfahren dargestellt, wobei neuerdings eine wesentliche Verbesserung in der Apparatur angewandt wurde, indem bei der Verseifung des 2,6-Dimethoxy-1-benzonitrils mit konz. Alkali der Porzellankolben durch einen Kupferkolben ersetzt wurde; die Operation ließ sich damit viel verläßlicher durchführen.

Zur Veresterung wurden 13 g Säure in 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und eine Viertelstunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in viel Wasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, der Auszug mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 10,5 g Ester, die zur weiteren Reinigung der Destillation unterworfen wurden, wobei die Substanz bei 285—286° unter 751 mm Barometerdruck überging.

Die Kondensation mit Essigester wurde wie folgt versucht:

19,2 g Dimethoxybenzoesäuremethylester wurden mit 8,8 g essigsaurem Äthyl und 2,4 g Natriumdraht 8 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und einige Zeit geschüttelt. Dann wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung öfter mit 2prozent. Natronlauge ausgeschüttelt. Diese wurden mit der ersten alkalischen Lösung vereint, unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann angesäuert, wobei 2,6-Dimethoxybenzoesäure ausfielen. Aus der ätherischen Lösung wurden 17,7 g unveränderter Dimethoxybenzoesäuremethylester zurückgewonnen.

[1]) A. a. O.

Die Blaisesche Ketonsynthese wurde mit dem 2,6-Dimethoxybenzonitril wie folgt versucht:

Aus 5,1 g Jodmethyl, 1 g Magnesium und 50 ccm Äther wurde auf übliche Weise eine Magnesiummethyljodidlösung hergestellt. Dann wurden unter Eiskühlung 5 g Cyanid, in 100 ccm Benzol gelöst, langsam zutropfen gelassen und nochmals 50 ccm Äther hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Äther abgegossen, frischer Äther hinzugefügt und auf Eis gegossen. Das Produkt wurde mit Ammonchlorid und Schwefelsäure zerlegt, dann mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der ätherischen Lösung konnte nur unverändertes Cyanid isoliert werden.

Die Verseifung der 2,6-Dimethoxybenzoesäure gelang auf folgendem Wege:

3 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 180 ccm Benzol gelöst, mit 11,2 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Benzol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, die erkaltete Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und dann mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit einer Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus wenig Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen, wie der wasserfreien Säure ist ganz unscharf und von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig, da die Säure sich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Es wurden Schmelzpunkte von 148—172° beobachtet. Die γ-Säure gibt mit Eisenchlorid eine reine blaue Farbenreaktion zum Unterschiede von der β-Säure, die eine rote Reaktion zeigt.

4,505 mg gaben 9,010 mg CO_2 und 1,600 mg H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_4$:		Gefunden:
C	54,54	54,53 %
H	3,89	3,95 „

Vergleichsweise wurde die γ-Resorcylsäure auch nach dem Brunnerschen Verfahren dargestellt. Da in der Literatur keine näheren Angaben angeführt sind über die Trennung der β-Säure von der γ-Säure, so sollen sie kurz angegeben sein.

20 g Resorcin wurden mit 40 g Natriumbicarbonat und 40 g Glycerin im Victor Meyerschen Ölbade bei 135° sechs Stunden lang erhitzt und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung zweimal mit einer Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die mit Salzsäure angewandte Lösung wurde mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus 60 ccm Wasser umkrystallisiert. Bis zum nächsten Tage schieden sich 8,7 g β-Resorcylsäure aus, die abfiltriert wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis auf 15 ccm eingedampft und in einem Erlenmeyerkolben krystallisieren gelassen. Nach einem Tage wurde die Säure filtriert und nochmals aus 5 ccm Wasser umkrystallisiert. Erhalten wurden so 0,4 g γ-Resorcylsäure.

Zur Veresterung wurden 2,6 g Säure in 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, eine Viertelstunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet und 5 Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert und mit viel Wasser versetzt. Der Ester wurde einigemal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Ester erstarrte bald, er wurde auf Tonteller gepreßt und trocknen gelassen. Ausbeute 0,9 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Aus der Bicarbonatlösung wurden durch Ansäuern 1,2 g unveränderte γ-Resorcylsäure zurückgewonnen.

4,225 mg gaben 8,900 mg CO_2 und 1,810 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:
C	57,14	57,42 %
H	4,76	4,76 „

Der Ester schmilzt bei 67—68°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 123 und 124

Autorenregister

Anwers, K. v. u. F. Dersch, Über raumisomere Cyclohexanderivate **124**, 209.

Bach, H. s. A. Weißberger, K. Fasold u. —.
Behaghel, Otto u. Martin Rollmann, Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren **123**, 336.
Böhm, Walter, s. H. Raudnitz **123**, 286.
Brenner, K. s. H. Stobbe u. —.
Buchholz, H. s. P. Pfeiffer u. —.
Busch, M., Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden **124**, 301.

Dersch, F. s. K. v. Auwers u. —.
Dilthey, W., L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer, Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenylmethanderivaten. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen XI.) **124**, 81.
Dilthey, W., Leonie Neuhaus u. W. Schommer, Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons. (Heteropolare Kohlenverbindungen IX.) **123**, 235.

Eckert, Alfred u. Josef Ganzmüller, Über 9-Aminofluoren **123**, 330.
Eistert, B. s. P. Pfeiffer u. —.
Englund, Bertil, Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure **124**, 191.

Fantl, Paul u. Julius Fisch, Zur Kenntnis der „Methanol-trisulfosäure" **124**, 159; s. E. Fromm.
Fasold, K. s. A. Weißberger, — u. H. Bach.
Fisch, J. s. P. Fantl u. —; s. E. Fromm.
Fischer, W., s. J. Houben u. —.
Fleischhans, Z. s. K. Heller u. —.
Fredga, Arne, Über Rhodanpropionsäuren **123**, 110. Über Selencyanpropionsäuren (II) und α-Selencyanbuttersäuren 110.
Fromm Emil †, unter Mitarbeit von P. Fantl u. J. Fisch, Guanidino-Äthylalkohol **124**, 163.

Ganzmüller, J. s. A. Eckert u. —.
Gohdes, Werner, Über das γ-Phenyl-dihydro-α, α'-picolon **123**, 169.
Gosch, F. s. J. Zehenter u. —.

Hansen, s. P. Pfeiffer u. B. Eistert **124**, 182.

Hansen, A. s. P. Pfeiffer, R. Seydel u. —.
Hayashi, Mosuke, Darstellung von Benzophenonderivaten, I. Tl.: Chlorhydroxybenzophenone **123**, 289.
Heiduschka, A. u. C. Wiesemann, Über die Zusammensetzung des Mandelöls; Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl **124**, 240.
Heller, Gustav u. Alfred Siller, Über α- und β-Isatol **123**, 257.
Heller, Kurt u. Zeno Fleischhans, Notiz über die Bestimmung von Arylamiden aromatischer Sulfosäuren **123**, 146.
Henke-Stark, Fr. s. R. Stollé u. —.
Houben, J., Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen **123**, 313.
Houben, J. u. Walter Fischer, Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-Ketimiden und -Ketonen. III: Synthese des Cotogenins, Protocotoins, Isoprotocotoins und Methylprotocotoins (Oxyleukotins) **123**, 89; IV. Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresolmethyläther und p-Kresol 262. — I. Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- u. p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen **123**, 313.

Kanewskaja, S. J., Über die Einwirkung von Kaliumhypobromid auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure **124**, 33; Zur Synthese des inaktiven Surinamins 48.
Kitschin, A. s. S. Nametkin, — u. D. Kurssanow.
Komissarow, J. F. s. W. Nekrassow u. —.
Kurssanoff, D. s. S. Nametkin, A. Kitschin u. —.

Lainau, A. s. D. Vorländer u. —.
Loevenich, Joseph und Karl Sipmann, Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe **124**, 127.
Lorey, Karl, Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden **124**, 185.

Matthaiopoulos, G. Th. u. J. N. Zaganiaris, Über Acetonylsulfid **123**, 333.
Mauthner, F., Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaaldehyds **124**, 313; Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure II 319.
Müller, Julius August, Über Pal-Euphorbon aus dem Harze von Euphorbia palustris L. **123**, 148.

Nametkin, S., A. Kitschkin u. D. Kurssanoff, Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate **124**, 144.
Nekrassow, Wssewolod u. J. F. Komissarow, Über β-Chloräthylester der Kohlen- u. Schwefelsäure **123**, 160.
Neuhaus, L. s. W. Dilthey, — u. W. Schommer, s. W. Dilthey, — E. Reis u. W. Schommer.

Pfeiffer, Paul u. Helene Buchholz, Die isomeren Komplexsalze des α-Benziloxims **124**, 133.
Pfeiffer, Paul u. Bernd Eistert, Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden **124**, 168.
Pfeiffer, P., R. Seydel u. A. Hansen, Über ein dreifaches Spiransystem **123**, 347.
Prem, M. s. Vanino u. —.

Rassow, B. u. P. Zickmann, Über das Willstätter-Lignin **123**, 189.
Raudnitz, Harry, Über den Hystazarinäthylenäther **123**, 284.
Reichert, W. s. R. Stollé u. —.
Reis, E. s. W. Dilthey, L. Neuhaus, — u. W. Schommer.
Renner, Willy s. M. Busch, **124**, 306.

Rollmann, M. s. O. Behaghel u. —.
Rosenthal, A. s. H. Walbaum, u. —.
Ruziczka, Walther, Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren **123**, 61.

Scheibler, H., H. Tewfik Topouzada und H. Albrecht Schulze, Über die cis-trans-isomeren β-Mercaptocrotonsäureester und den desmotropen Thioacetessigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte (1. Mitteilung) **124**, 1.
Schmid, F. s. L. Vanino u. —.
Schommer, W. s. W. Dilthey, L. Neuhaus u. —; s. W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. —.
Schulze, H. A. s. H. Scheibler, H. T. Topouzada u. —.
Seydel, R. s. P. Pfeiffer, — u. A. Hansen.
Siller, A. s. G. Heller u. —.
Sipmann, K. s. J. Loevenich u. —.
Stobbe, Hans u. Klara Bremer, Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone u. ihrer Derivate (II. Mitt. über Truxill- u. Truxinketone) **123**, 1; Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht 241.
Stollé, R. u. Fr. Henke-Stark, Über Tetrazolabkömmlinge **124**, 261.
Stollé, R. u. W. Reichert, Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester **123**, 74; Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyl und Azodicarbonsäuredimethylesters **123**, 82.

Topouzada, H. T. s. H. Scheibler, — u. H. A. Schulze.
Trautz, Max, Nachtrag zu der Arbeit von M. Trautz und S. Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion **123**, 346.

Vanino, L. u. M. Prem, Ein Beitrag zur Darstellnng der Luminophore (7. Mitt.) **123**, 85.
Vanino, L. u. F. Schmid, Über gelbleuchtende Phosphore (8. Mitteilung) **124**, 52.
Vorländer, D. u. Albert Lainau, Die Oxydation von Ammoniumsulfit zu Ammoniumsulfat mittels Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen **123**, 351.

Wagner, Eugen s. M. Busch, **124**, 306.
Walbaum, Heinrich u. Anton Rosenthal, Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter **124**, 55; Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls 63; Über Prüfung der Blütenextrakte (I. Mitt.) 67; Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen 80.
Weißberger, Arnold, Kurt Fasold u. Herbert Bach, Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin **124**, 29.
Wiesemann, C. s. A. Heiduschka u. —.

Zaganiaris, J. N. s. G. Th. Matthaiopoulos u. —.
Zehenter, Josef u. Fredegar Gosch, Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. I. Mitt.: Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon **123**, 276.
Zickmann, P. s. B. Rassow u. —.

Sachregister

Acetonylsulfid (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) **123**, 333; Dioxim 335.

Acetonylsulfon (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) **123**, 334.

4-Acetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 108.

Acetyl-(α)-Isatol (G. Heller u. A. Siller) **123**, 259.

β-(Acetyl-mercapto)-crotonsäureäthylester (A. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 15.

Aldehyde, Kond. mit Thiosemicarbaziden (M. Busch) **124**, 301.

Aminoäthanol-o-Benzoat, Allyl-Sulfoharnstoff (E. Fromm †, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 165.

4'-Aminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 105.

9-Aminofluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) **123**, 330.

o-Aminophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 43; bromiertes ~ 44.

o-(p)-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 341.

Ammoniumsulfit, Oxydation (D. Vorländer u. A. Lainau) **123**, 351.

Anhydroisatinanthranilid (G. Heller u. A. Siller) **123**, 260.

Anilino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 298.

(Anilino-thioameisensäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 271.

4-Anisalacetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.

Anisal-acetyl-nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 125.

o-(p)-Anisyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.

Aprikosenkernöl, Vergleich mit Mandelöl (A. Heiduschka u. C. Wiesemann) **124**, 240, 255.

Arsenverbb., Reaktion mit mehrwertigen Alkoholen usw. (B. Englund) **124**, 191.

Arylamide arom. Sulfosäuren, Best. (K. Heller u. Z. Fleischhans) **123**, 146.

Aryl-selen-glykolsäuren (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 336.

Autenrieths p-Chloranisol (M. Hayashi) **123**, 308.

Azodibenzoyl, therm Zersetzung (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 82.

Azodicarbonsäure-dimethylester, therm. Zersetzung (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 82.

Azodicarbonsäureester, Anlagerungsreaktionen (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 74.

Benzalacetophenon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 36.

4-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 109.

Benzal-acetyl-nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 124.

Benzal-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch) **124**, 311.

Benzalthiosemicarbazon (M. Busch) **124**, 311.

o-Benzamidophenylbuttersäure (S. J. Kanewskaja) **124**, 40; Bromderivat 40.

α-Benziloxim, innere Komplexsalze (P. Pfeiffer u. H. Buchholz) **124**, 133.

Benzophenonderivate (M. Hayashi) **123**, 289.

o-Benzoylaminophenylbuttersäure, Amid (S. J. Kanewskaja) **124**, 86.
o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 39; bromiert 39, Ureid 39.
(Benzoyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 292.
4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) **123**, 295.
4-Benzoyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 113.
β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 13.
α-Benzyl-acetessigester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 23.
Benzylacetophenon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 39.
Benzylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 182.
α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 23.
α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 25.
β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 12.
Benzyl-β-mercapto-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 25.
β-(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 20.
β-(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 12.
α-Benzyl-β-(methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 27.
Bis-Chalkon A (Schmp. 124° (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 40.
~ B (Schmp. 225—226°) 44.
~ C (Schmp. 178—179°) 46.
~ D (Schmp. 195°) 47.
Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.
Bis-[di-(carboxy-methyl) hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 77.
Bis-p'-Methylchalkon D (Schmp. 243°), C (Schmp. 205°), B (Schmp. 218°), A (Schmp. 114°) (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 49, 50.
Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-disulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 277.
Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 276.
Brom, Ersatz durch Chlor in org. Halogeniden (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 168.
p-Brom-benzoylanthranilsäure (S. J. Kanewskaja) **124**, 41, 44, 45.
(Brom-phenyl)-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 284.

β-(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada und H. A. Schulze) **124**, 14.
Carbaminyl-mercaptosäure (A. Fredga) **123**, 123.
Carbaminyl-thiohydracrylsäure (A. Fredga) **123**, 111, 123.
Carbaminyl-thiomilchsäure (A. Fredga) **123**, 114, 117; Arylamide 119; +(−) ~ 120.
S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 21.
S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure-diäthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 15, -dimethylester 20.
Chalkon, Halochromie (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 235.
Chalkone, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 1, 9, 12ff., 13ff., monomere ~ 36.
Chalkonsemicarbazone, Tautomerisierung (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 241.
β-Chloräthylcarbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 163, 166.

β-Chloräthylester der Kohlen- und Schwefelsäure (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 160.
4-Chlor-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 126.
Chlorhydroxybenzophenone (M. Hayashi) **123**, 289.
3-(5)-Chlor-4-(2)-hydroxybenzophenon (M. Hayashi) **123**, 293, 296, 297.
3-Chlor-2-hydroxybenzophenon, Methyläther (M. Hayashi) **123**, 296.
2-(5′-(3′)-Chlor-2′-(4′)-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (M. Hayashi) **123**, 312.
3′-(5′)-Chlor-4′-(2′)-hydroxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) **123**, 300, 303, 304, 306.
β-Chlor-iso-crotonsäure-chlorid (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 16.
β-Chlor-iso-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 16.
3-Chlor-4-methoxybenzophenon (M. Hayashi) **123**, 293.
3′-(5′)-Chlor-4′-(2′)-methoxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) **123**, 302, 305, 306.
1,2-Chlor-methyl-cyclohexan (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 231.
2-(4)-Chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) **123**, 297.
4-Chlorphenol-o-Toluylat (M. Hayashi) **123**, 304.
o-(p)-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.
Cotogenin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 106.
Cotogeninimid (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 107.
Cyclohexanderivate, raumisomere (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 209.
1,2-Cyclohexandiole (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 226.
Cyclohexanoncarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 348.
Cyclohexanondicarbonsäureester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 348.
Diacetylcotogenin, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 106.
4,4′-Diacetyldiphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 118.
Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.
Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 112.
p,p′-Dianisyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 345.
Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer **124**, 111.
Di-benzhydrolyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 117.
4,4′-Di-benzoyl-diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer **124**, 117.
Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 123.
Di-(4-benzoyl)-sulfid (W. Dilthey L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 114.
Dibrom-9-acetylaminofluoren A. Eckert u. J. Ganzmüller) **123**, 331.
2,7-Dibromfluorenon (A. Eckert u. J. Ganzmüller) **123**, 331.
Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.
Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 79.
Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenotol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.
4,4′-Dichalkon-selenid (W. Dilthey L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 120.
Di[β chloräthyl]-carbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 164, 165.
4,4′-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenyl-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 115.

Di-(cinnamal-acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 122.

Di-(4-cinnamalacetcyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E Reis u. W. Schommer) **124**, 113.

Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 122.

4,4'-Di(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 121.

4',4'-Di-(3,4—3,4-Dimethylendioxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 121.

4,4'-Di-(diphenyl-chlormethyl)-diphenyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 118.

Dihydrochalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 39.

p,p'-Dimethoxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 28 ff., 57.

p,p'-Dimethoxychalkon, α-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **124**, 255.

p,p'-Dimethylchalkon. Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 27, 54.

p,p'-Dimethylchalkon, γ-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 254.

4,4'-Dimethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 181.

3,2'-(2,3')-4,3')-Di-nitro-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 125.

o,o'-Dinitro-diphenyl-diselenid (O. Behagel u. M. Rollmann) **123**, 345.

4,4'-2,4-Dinitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 176, 177.

2,4-Dioxy-3,4 methylen-dioxy-benzophenon Imidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 98.

Diphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 183.

Diphenyl-oxothiaz-dimethylen, Methyl-phenylhydrazon (M. Busch) **124**, 309.

Diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 116.

Diphenylselenid-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer **124**, 119.

Diphenylselenon-4,4'-dicarbonsäure W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 119.

Diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 108

1,4-Diphenylthiosemicarbazid (M. Busch) **124**, 308.

Di-(piperonal-acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 123.

Di-(4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 112.

α-Diselen-dibuttersäure (A. Fredga) **123**, 136.

α-Diselendiisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 139.

Diselendihydracrylsäure (A. Fredga) **123**, 135.

(+)-Diselendilactylsäure (A. Fredga) **123**, 132.

o,o'-Ditoluylselenid (J. Loevenich u. K. Lipmann) **124**, 131.

o,o' (p,p')-Ditolyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 344.

Di-(triphenylmethyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 115.

Glucoacetosyringon, Synth. (F. Mauthner) **124**, 313, 316.

Glucosyringaaldehyd, Synth. (F. Mauthner) **124**, 313, 317.

Guanidino-Äthylalkohol (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 163, 166; Benzoat, 167.

Halochromie d. Chalkons (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 235; Einfluß von Subsituenten auf ~ in Chalkon- u. Triphenylmethandirivaten **124**, 81.
trans-(cis)-Hexahydro-o-toluylsäure u. Dervate (K. v. Auwers u. F. Dersch **124**, 232, 233.
α, β-Hexensäure (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 64.
Hystazarinäthylenäther (H. Reudnitz) **123**, 284.

Iminoaceto-phloroglucintrimethylätherchlorhydrat (J. Houben u. A. Fischer) **123**, 97.
Inden, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 79; ~ an Azodicarbonsäurediäthylester 80.
Isatoid-O-Methyläther (G. Heller u. A. Siller) **123**, 260.
α- u. β-Isatol (G. Heller u. A. Siller) **123**, 257.
Isoprotocotoin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 100, Chlorhydrat 100.

1,2-**J**od-methyl-cyclohexan (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 232.
Jodometrischer Säuremessung, Anwendung auf höhere Fettsäuren (W. Ruziczka) **123**, 61.

Kaliumhypobromit, Einw. auf Amid d. o-Benzoylaminophenylbuttersäure (S. J. Kanewskaja) **124**, 33.
Kernkondensation von Phenolen u. Phenoläthern mit Nitrilen (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 262.
Kernsynthese von Ketimiden u. Ketonen (J. Houben) **123**, 313.
Ketimide aus Benzol, Toluol u. a. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 313.
Ketone, Kond. mit Thiosemicarbaziden (M. Busch) **124**, 301.
p-Kresotinsäure (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 274.

Lignin (B. Rassow u. P. Zickmann) **123**, 189.
Luminophore, Darst. (L. Vanino u. M. Prem) **123**, 85.

Mandelöl, Zusammensetzung und Vergleich mit Aprikosenkernöl (A. Heiduschka u. C. Wiesemann) **124**, 240, 255.
β-Mercapto-crotonsäureester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 1.
„Methanol-trisulfosäure" (P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 159.
Methan-trisulfosäure (P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 162.
4-Methoxy-4'-aminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 107.
p-Methoxy-μ'-bromstilben (P. Pfeiffer u. Eistert) **124**, 179.
p-Methoxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 54.
p-Methoxychalkon α-(γ)-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 254.
p-Methoxydihydrochalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 55.
4-Methoxy-4'-dimethylaminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 107.
p-Methoxy-p'-Methylchalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 28 ff., 56.
p-Methoxyphenyl-methylaminopropannitril (S. J. Kanewskaja) **124**, 50.
4-Methoxy-4'-(3')-nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 238, 239.
4-Methoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 178.
Methyl-anilino-diphenyl-dihydrothiobiazol (M. Busch) **124**, 309.
β-Methylchalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 58.
p' (p)-Methylchalkon u. seine Dimeren, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 22 ff.; trockene Destillation 49 ff., 52.
1,2-Methyl-cyclohexanole u. Umwandlungsprodukte (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 228 ff.
p'-Methyldihydrochalkon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 48.
Methyl-di-ketothiazolidin (A. Fredga) **123**, 114, 120.

Methylen-3,4-dioxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 57.
Methylisatoid (G. Heller u. A. Siller) **123**, 260.
β-Methyl-mercapto)-crotonsäuremethylester (H. Scheibler, H. T. Topouzadau. H. A. Schulze) **124**, 19.
p-Methyl-mercapto-phenyl-selenglykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 342.
Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 275.
α-Methyl-p'-methoxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 58.
Methyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 280.
2-Methyl-3-phenyl-4-oxothiazdimethylen, Phenylhydrazon (M. Busch) **124**, 307.
2-Methyl-4-phenylpyridin (W. Gohdes) **123**, 184.
Methylprotocotoin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 104.
Methyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 281.
Methyl-1-tetrazol-sulfonsäure-5 (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 279.
3-Methyl-4-trichloracetiminophenol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 269.
3-Methyl-4-(6)-trichloracetophenol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 269.
n-Methylthyrosin: inaktives Surinamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 50.
Molekülverbb. d. Diazoessigesters mit anorg. Salzen u. Oxyden (K. Lorey) **124**, 185.

Nitro-acetyl-biphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 124.
4-Nitrobenzylbromid (Pfeiffer u. B. Eistert **124**, 183.
4'-(3)'-(2')-(2)-Nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 237, 238, 239, 240.
Nitrogruppe, Wirkung auf Halochromie d. Chalkons (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 235.
4,4'-Nitromethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 180.
4-Nitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 175.
(p-Nitrophenyl)-cyanamid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 290.
o-(p, m-) Nitrophenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 339, 343.

Oxyleukotin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 104.
Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 276ff.; Acetyl-, Benzoyl - Mononitro-, Bromderivat, 278–286.
Oxylsulfone, gemischte d. arom. Reihe (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 276.
p-Oxy-trichloracetophenon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 266.

Pal-Euphorbon (J. A. Müller) **123**, 148, 152.
Pentantricarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 348; Äthylester 348.
Pfefferminzöl, japanisches (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 63.
Phenole usw. Kernkondensation mit Nitrilen (J. Houben und W. Fischer) **123**, 262.
β-Phenyl-γ-acetbuttersäure (W. Gohdes) **123**, 181, 183; ∼, Amid 183.
Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 285.
(Phenyl-äthyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 295.
Phenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 293.
N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 289.
(Phenyl-benzyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 295.
Phenylbornylalkohol, tertiärer (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 151.

4-Phenylcamphan (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 156.
α-Phenylcamphen (S. Nametkin, A. Kitschin und D. Kurssanoff) **124**, 153.
Phenylcampher und Derivate (S. Nametkin, A. Kitschin und D. Kurssanoff) **124**, 144.
(Phenyl-carbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 297.
γ-Phenyl-dihydro-α, α'-picolon (W. Gohdes) **123**, 169, 180, 184.
Phenyldihydropicoloncarbonsäure (W. Gohdes) **123**, 176.
p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 341.
4-Phenylisoborneol (L. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 154.
Phenyl-1-jod-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 288.
(Phenyl-methyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 294.
Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 283.
Phenyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 286.
Phenyl-1-tetrazol-sulfonsäure (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 282.
(Phenyl-1-tetrazolyl-5)-benzylsulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 274.
(Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 273.
(Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfon (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 273.
(Phenyl-thiocarbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 271.
4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.
Phosphore, gelbleuchtende (L. Vanino u. F. Schmid) **124**, 52.
Protocotoin Synth. (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 89, 100.

Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbb. (B. Englund) **124**, 191.
γ-Resorcylsäure (F. Mauthner) **124**, 319.
Rhodanessigsäure (A. Fredga) **123**, 112.
Rhodanpropionsäuren (A. Fredga) **122**, 110, 113, 121.

Selenbromür, Einw. auf Kohlenwasserstoffe (J. Loevenich u. K. Sipmann) **124**, 127.
α-Selencyanbuttersäure (A. Fredga) **123**, 135.
α-Selencyanisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 137.
(—)-α-Selencyanpropionsäure (A. Fredga) **123**, 130.
Selenincarbonsäuren (A. Fredga) **123**, 142.
Seleninessigsäure (A. Fredga) **123**, 144.
α-Seleninisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 144.
α-Seleninpropionsäure (A. Fredga) **123**, 143.
Spiransystem, dreifacher (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 347.
Stilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 174.
Sulfid-Sulfat-Reaktion (M. Trautz) **123**, 346.
Surinamin, Synth. (S. J. Kanewskaja) **124**, 48, 50.

Tautomerisierung (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 241.
Tetraacetylglucosyringaaldehyd (F. Mauthner) **124**, 316.
Tetraacetylglucoacetosyringon (F. Mauthner) **124**, 315.
Tetralin, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 80, ~ an Azodicarbonsäurediäthylester 81.
Tetrazolabkömmlinge (S. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 261.
Thioacetessigester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 1.

o-(p)-Tolyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.
Tribrom-oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 280.
Trichloracetimidomesitylen (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 324.
4-Trichloracetimino-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 270.
4-(6)-Trichloraceto-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 270, 271.
o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 272.
p-Trichloraceto-phenol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 266.
ω-Trichloracetophenon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 318.
ω-Trichlor-α-acetothienon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 329.
p-Trichloraceto-o-(m,p)-xylol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 268, 322.
Trichlormethyl-(dimethyl-3,4-(2,4)-phenyl)-keton (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 319, 320.
ω-Trichlormethyl-p-tolylketon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 319.
2,4,6-Trimethylbenzonitril (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 326.
Triphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 184.
α-Truxillsäure (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 2.
β-Truxinsäure (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 2.

Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 58.
Veilchenblätteröl (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 55.

Willstätter-Lignin (B. Rassow u. P. Zickmann) **123**, 189.

Zimtsäure, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 1.
Zimtsäurederivate, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 3, 5, 8.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_4N_4$ Methyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 281.
$C_2H_4ON_4$ Methyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 280.
$C_2H_4O_4Se$ Seleninessigsäure (A. Fredga) **123**, 145.
$C_2H_4N_4S$ Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 275.

— 2 IV —

$C_2H_4O_3N_4S$ Methyl-1-tetrazol-sulfonsäure (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 279.

C_3-Gruppe

$C_3H_4O_2Cl_2$ β-Chloräthylcarbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 163.
$C_4H_6O_4Se$ α-Seleninpropionsäure (A. Fredga) **123**, 143.

C_4-Gruppe

$C_4H_6N_8Se$ Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-disulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 277.
$C_4H_8O_4Se$ α-Seleninisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 144.
$C_4H_8N_8S$ Bis (methyl-1-tetrazolyl-5)-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 277.

— 4 IV —

$C_4H_5O_2NS$ α-(β)-Rhodanpropionsäure (A. Fredga) **123**, 113, 115, 116, 122.
Methyldiketothiazolidin (A. Fredga) **123**, 121.
$C_4H_5O_2NSe$ (—)-α-Selencyanpropionsäure (A. Fredga) **123**, 131.
$C_4H_7O_3NS$ Carbaminyl-thiomilchsäure (A. Fredga) **123**, 118, 120.
Carbaminyl-thiohydracrylsäure (A. Fredga) **123**, 123.
$C_4H_8O_4Cl_2S$ Di-[β-chloräthyl]-sulfat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 167.

C_5-Gruppe

$C_5H_8O_2S$ β-Mercapto-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzade u. H. A. Schulze) **124**, 18.
$C_5H_8O_3Cl_2$ Di-[β-chloräthyl] carbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) **123**, 164.

— 5 IV —

$C_5H_7O_2NSe$ α-Selencyanbuttersäure (A. Fredga) **123**, 136.
α-Selencyanisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 139.

C_6-Gruppe

$C_6H_{10}O_2$ α,β-Hexensäure (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 64.

— 2 III —

C_6H_6NBr p-Bromanilin (S. J. Kanewskaja) **124**, 45.

$C_6H_8O_4S$ S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 22, 23.

$C_6H_{10}O_2S$ Acetonylsulfid (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) **123**, 334.
β-Mercapto-crotonsäureäthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 8, 9.
β-(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 20.

$C_6H_{10}O_4S$ Acetonylsulfon (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) **123**, 334.

$C_6H_{10}O_4Se_2$ Diselendihydracrylsäure (A. Fredga) **123**, 135.

— 6 IV —

$C_6H_{12}O_2N_2S$ Acetonylsulfid, Dioxim (G. Th. Matthaiopulos u. J. N. Zaganiaris) **123**, 335.

C_7-Gruppe

$C_7H_6O_4$ γ-Resorcylsäure (F. Mauthner) **124**, 321.

$C_7H_7N_5$ Anilino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 299.

$C_7H_{13}Cl$ 1,2-Chlor-methyl-cyclohexan (K. v. Auwers u. F. Dersch) **124**, 231.

— 7 III —

$C_7H_5N_4J$ Phenyl-1-jod-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 289.

$C_7H_6ON_4$ (Phenyl-carbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 297.

$C_7H_7O_3N_3$ (p-Nitro-phenyl)-harnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 291.

— 7 IV —

$C_7H_5ON_4Br$ (Brom-phenyl)-1-oxytetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 285.

C_8-Gruppe

$C_8H_8O_4$ γ-Resorcylsäure, Methylester (F. Mauthner) **124**, 322.

$C_8H_9N_5$ (Phenyl-methyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 294.

— 8 III —

$C_8H_5O_2Cl_3$ p-Trichloracetophenol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 268.

$C_8H_{12}O_3S$ β-(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 15.

$C_8H_{12}O_4S$ S-(Carboxy-methyl)-β-mercapto-crotonsäure-di-methylester (H. Scheibler, A. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 21.

$C_8H_{14}O_4Se_2$ α-Diselen-dibuttersäure (A. Fredga) **123**, 137.
α-Diselendiisobuttersäure (A. Fredga) **123**, 140.

— 8 IV —

C_8H_7ONSe o-Amino-phenyl-selenglykolsäure, Anhydrid (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 341.

$C_8H_7O_2ClSe$ o-(p)-Chlor-phenylselen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.

$C_8H_7O_4NSe$ o-(p, m)-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 339, 343.

$C_8H_8O_2N_4S$ (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfon (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 273.

$C_8H_9O_2NSe$ p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 341.

$C_8H_{21}O_2Cl_4Fe$ Verb. aus Eisenchlorid, Chlorwasserstoff u. Äther (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 100.

C_9-Gruppe

$C_9H_{11}N_5$ (Phenyl-äthyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 295.

$C_9H_{14}O$ Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 58.

$C_9H_{14}O_2$ Säure aus Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) **124**, 58.

$C_9H_{14}N_2$ o-Aminophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 44.

— 9 III —

$C_9H_7OCl_3$ ω-Trichlormethyl-p-tolylketon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 319.

$C_9H_7O_2Cl_3$ p-Trichloraceto-o-xylol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 268.
3-Methyl-4-(6)-trichloraceto-phenol, (4-(6)-Trichloraceto-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 271.

$C_9H_8O_2N_4$ Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 285.

$C_9H_{10}O_2Se$ p-Tolyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.

$C_9H_{10}O_3Se$ o-(p)-Anisyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 340.

$C_9H_{11}O_2N_4$ (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-acetat (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 288.

$C_9H_{14}O_4S$ β-(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 14.

— 9 IV —

$C_9H_8ONCl_3$ 3-Methyl-4-trichloracetiminophenol, (4-Trichloracetimino-m-kresol) (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 270.

$C_9H_{10}O_2SSe$ p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 343.

$C_9H_{15}N_2Cl_2Br$ Chlorhydrat d. bromierten o-Aminophenylpropylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 44.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{11}N$ 2, 4, 6-Trimethylbenzonitril (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 327.

— 10 III —

$C_{10}H_9OCl_3$ Trichlormethyl-(dimethyl-3,4-phenyl)-keton (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 320.
Trichloraceto-m-(p)-xylol (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 322, 324.

$C_{10}H_9O_2Cl_3$ o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 273.

$C_{10}H_{11}NCl_4$ Trichlormethyl-(dimethyl-2,4-phenyl)-ketimid-chlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 321.
Trichloraceto-p-xylol, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 324.

$C_{10}H_{13}O_3N$ n-Methylthyrosin: inakitves Surinamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 51.

$C_{10}H_{10}O_4S$ S-(Carboxy-methyl)-β mercapto-crotonsäure-di-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 16.

— 10 IV —

$C_{10}H_{10}O_4SSe$ p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 342.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_8O_2$ Naphthalinmonocarbonsäure (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 328.

— 11 III —

$C_{11}H_{11}O_2Cl$ α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 24.

$C_{11}H_{12}NCl_3$ Trichloracetimidomesitylen (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 326.

$C_{11}H_{13}NCl_4$ Trichloracetimidomesitylen, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 325.

$C_{11}H_{14}ON_2$ p-Methoxyphenylmethylaminpropannitril (S. J. Kanewskaja) **124**, 50.

$C_{11}H_{14}O_5N_2$ Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 79.

$C_{11}H_{15}O_3N$ Iminoaceto-phloroglucin-trimethyläther (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 97.

— 11 IV —

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$ Carbaminyl-thiomilchsäure-o-(p)-toluidid (A. Fredga) **123**, 119.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{13}ON$ Phenyldihydropicolon (W. Gohdes) **123**, 178.

$C_{12}H_{13}O_2Cl$ α-Benzyl-β-chlor-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 25.

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.

— 12 IV —

$C_{12}H_{12}O_4NCl$ 2-Methyl-4-phenylpyridin, Perchlorat (W. Gohdes) **123**, 186.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_6OBr_2$ 2,7-Dibromfluorenon (A. Eckert u. J. Ganzmüller) **123**, 332.

$C_{13}H_9O_2Cl$ 3-(5)-Chlor-4-(2)-hydroxybenzophenon (M. Hayashi) **123**, 293, 296, 297.
2-(4)-Chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) **123**, 297, 298.

$C_{13}H_{12}O_4S$ Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 278.

$C_{13}H_{13}O_3N$ Phenyldihydropicoloncarbonsäure (W. Gohdes) **123**, 177.

$C_{13}H_{14}O_3S$ β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 13.

$C_{13}H_{16}O_2S$ β-(Benzyl-mercapto)-n-(iso)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 13.
α-Benzyl-β-(methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) **124**, 28.

— 13 IV —

$C_{13}H_9O_4Br_3S$ Tribrom-oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 280.

$C_{13}H_{11}O_6NS$ Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Mononitroderivat (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 280.

$C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$ Inden. Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 80.

$C_{13}H_{16}O_2N_2S$ Aminoäthanol-o-benzoat, Allylsulfoharnstoff (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 166.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_8O_4$ Hystazarin (H. Raudnitz) **123**, 287.

$C_{14}H_{10}O_5$ 2,4-Dioxy-3,4-methylendioxybenzophenon (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 99.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ Stilbenchlorid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 175.

$C_{14}H_{13}N_5$ (Phenyl-benzyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 296.

$C_{14}H_{14}Se$ p,p'-Ditolyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 344; o,o'-Ditoluylselenid (J. Loevenich u. K. Lippmann) **124**, 131.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}O_4Se$ Diphenylselenid-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 120.

$C_{14}H_{10}O_6Se$ Diphenylselenon-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 119.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (M. Hayashi) **123**, 294.
3-(5)-Chlor-2-hydroxybenzophenon, Methyläther (M. Hayashi) **123**, 296, 297.
3'-(5')-Chlor-4-(2)-hydroxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) **123**, 300, 303, 305, 306.
4-Chlorphenol-o-Toluylat (M. Hayashi) **123**, 304.

$C_{14}H_{11}O_3N$ Nitro-acetyl-biphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 124.

$C_{14}H_{11}ON_5$ Phenyl-1-(2) benzoyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 298, 300.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 289.

$C_{14}H_{12}N_4S$ (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-benzyl-sulfid (Benzyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) **124**, 274.

$C_{14}H_{12}OS$ 4-Acetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 109.

$C_{14}H_{12}ClBr$ Stilbenchloridbromid (P. Pfeifer u. B. Eistert) **124**, 174.

$C_{14}H_{14}O_2Se$ p,p'-Dianisyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) **123**, 345.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ Tetralin, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 80.

$C_{14}H_{20}O_5N_2$ Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$ 4,4'-Dinitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 176.

$C_{14}H_{10}O_3NBr$ p-Brombenzoylanthranilsäure (S. J. Kanewskaja) **124**, 45.

$C_{14}H_{14}O_2N_2S$ Carbaminyl-thiomilchsäure-α-(β)-Naphthylamid (A. Fredga) **123**, 119.

— 14 V —

$C_{14}H_{10}O_4N_2ClBr$ 2,4-Dinitrostilben-α,(β)-Chloridbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 178.

$C_{14}H_{11}O_2NClBr$ 4-Nitrostilbenchloridbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 175.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}N_{20}O_9$ Glucosyringaaldehyd (F. Mauthner) **124**, 317.

— 15 III —

$C_{15}H_{10}O_5N_2$ 3,2'-(2,3')-(4,3')-Di-nitro-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 125.

$C_{15}H_{11}OCl$ 4-Chlor-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 126.

$C_{15}H_{11}O_3N$ 4'-(3')-(2')-(2)-Nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 238, 239, 240.

$C_{15}H_{13}ON$ 4'-Aminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 106.

$C_{15}H_{13}O_2Cl$ 3'-(5')-Chlor-4'-(2')-methoxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) **123**, 302, 303, 305, 306.

$C_{15}H_{13}N_3S$ Benzalthiosemicarbazon (M. Busch) **124**, 311.

$C_{15}H_{14}OCl_2$ 4-Methoxystilbenchlorid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 179.

$C_{15}H_{14}OBr_2$ 4-Methoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 179.

$C_{15}H_{15}N_3S$ 2-Methyl-3-phenyl-4-oxothiazdimethylen, Phenylhydrazon (M. Busch) **124**, 308.

$C_{15}H_{17}O_3N$ Phenyldihydro-α,α'-picolon-β-carbonsäure-äthylester (W. Gohdes) **123**, 174, 175.

— 15 IV —

$C_{15}H_{11}ONBr_2$ Dibrom-9-acetylaminofluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) **123**, 331.

$C_{16}H_{13}O_3NBr$ 4,4'-Nitromethoxystilbenmonobromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 180.

$C_{15}H_{13}O_3NBr_2$ 4,4-Nitromethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 180.

$C_{15}H_{14}ONCl$ 4′-Aminochalkon, Hydrochlorid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 106.

$C_{15}H_{14}O_5NCl$ 4′-Aminochalkon, Perchlorat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 106.

$C_{15}H_{19}O_4N_2Cl$ Inden, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäurediäthylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 80.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{20}$ α- (4- oder β)-Phenylcamphen (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 153, 154.

$C_{16}H_{22}$ 4-Phenylcamphan (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 157.

— 16 II —

$C_{16}H_{14}O_6$ Protocotoin, Isoprotocotoin (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 102.

$C_{16}H_{20}O$ 4-Phenylcampher (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 155.

$C_{16}H_{22}O$ Phenylbornylalkohol, tertiärer (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 153.
4-Phenylisoborneol (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 154.

$C_{16}H_{22}O_9$ Glucoacetosyringon (F. Mauthner) **124**, 316.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther) G. Heller u. A. Siller) **123**, 260.

$C_{16}H_{13}O_4N$ 4-Methoxy-4′-(3′)-(2′)-nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) **123**, 238, 239.

$C_{16}H_{14}O_2S$ Di-(4-Acetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 111.

$C_{16}H_{14}O_2Se$ 4,4′-Diacetyldiphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 119.

$C_{16}H_{15}ON$ p′(p)-Methylchalkon, Oxim (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 48, 52.

$C_{16}H_{16}O_9N_6$ Guanidino-äthylalkohol-o-Benzoat, Pikrat (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 167.

$C_{16}H_{17}O_5N$ Cotogeninimid (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 107.

$C_{16}H_{17}N_3S$ Kondensationsprod. aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Aceton (M. Busch) **124**, 308.

$C_{16}H_{18}ON_2$ o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 39.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäurediäthylester (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 81.

— 16 IV —

$C_{16}H_{16}O_2N_2S$ Phenylsulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-benzoats (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 166.

$C_{16}H_{16}O_5NCl$ Protocotoin, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 103.

$C_{16}H_{17}ON_2Br$ o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin, bromiert (S. J. Kanewskaja) **124**, 39.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{16}O_2$ α-Methyl-p′-methoxychalkon (H. Stobbe u. K Bremer) **123**, 59.

— 17 III —

$C_{17}H_{15}O_2N$ 4′-Aminochalkon, Acetylderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 106.

$C_{17}H_{15}O_3N_3$ Methylen-3,4-dioxychalkon, α-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 256.

$C_{17}H_{16}O_6S$ Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Acetylderivat (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 279.

$C_{17}H_{17}ON_3$ p-(p′)-Methylchalkon, α-(γ)-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 253, 254, 255.

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ p-Methoxychalkon, α-(γ)-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 254.

$C_{17}H_{17}O_3N$ o-Benzamidophenylbuttersäure (J. S. Kanewskaja) **124**, 40.

$C_{17}H_{17}O_5N$ Methylprotocotoin (Oxyleukotin), Ketimid (J. Houben u. W. Fischer) **123**, 105.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ o-Benzoylaminophenylbuttersäureamid (S. J. Kanewskaja) **124**, 37.

$C_{17}H_{19}ON_3$ p′-Methyldihydrochalkon, Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 256.

$C_{17}H_{23}ON_3$ 4-Phenyl-α-campher, Semicarbazon (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 158.

— 17 IV —

$C_{17}H_{16}O_3NBr$ o-Benzamidophenylbuttersäure, Bromderivat (S. J. Kanewskaja) **124**, 41.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{12}O_6$ Hystazarin, Diacetylverb. (H. Raudnitz) **123**, 288.

$C_{18}H_{24}O_2$ 4-Phenylisoborneol, Essigester (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) **124**, 154.

— 18 III —

$C_{18}H_{17}O_3N$ 4-Methoxy-4′-aminochalkon, Acetylderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 107.

$C_{18}H_{19}ON_3$ p,p′-Dimethylchalkon, γ-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 254.

$C_{18}H_{19}O_2N$ 4-Methoxy-4′-dimethylaminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 107.

$C_{18}H_{19}O_2N_3$ p-Methoxy-p′-methylchalkon, α-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 255.

$C_{18}H_{19}O_3N_3$ p,p′-Dimethoxychalkon, α-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 256.

$C_{18}H_{26}O_8N_4$ Bis-[di-(carboxy-methyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-iso-propyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 77.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{15}Br$ Triphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) **124**, 184.

$C_{19}H_{28}O_8$ Säure aus Pentaerythrit und Cyclohexanoncarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 349.

— 19 III —

$C_{19}H_{14}OS$ 4-Benzoyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 113.

— 19 IV —

$C_{19}H_{15}ONS$ 4-Benzoyl-diphenylsulfid, Oxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 114.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{20}O_7$ Lignin (B. Rassow u. P. Zickmann) **123**, 215.

— 20 III —

$C_{20}H_{13}O_3Cl$ 4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) **123**, 295.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{32}O_8$ Säure aus Pentaerythrit und Cyclohexanoncarbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 350.

— 21 III —

$C_{21}H_{15}O_3N$ Benzal-acetyl nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 125.

$C_{21}H_{16}OS$ 4-(Benzalacetyl)-diphenyl-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 109.

$C_{21}H_{17}N_3S$ Benzal-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch) **124**, 312.

$C_{21}H_{19}N_3S$ Methyl-anilino-diphenyl-dihydrothiobiazol (M. Busch) **124**, 309.

Diphenyl-oxothiaz-dimethylen, Methylphenylhydrazon (M. Busch) **124**, 309.

— 21 IV —

$C_{21}H_{16}OBr_2S$ 4-(Benzalacetyl)-diphenyl-sulfid, Dibromderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{16}O_3S$ 4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.

$C_{22}H_{17}O_4N$ Anisal-acetyl nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 125.

$C_{22}H_{18}O_2S$ 4-Anisalacetyl-diphenyl-sufid (W. Dilthey, Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 110.

$C_{22}H_{34}O_8N_4$ Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) **123**, 78.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{28}O_{13}$ Tetraacetylglucosyringaaldehyd (F. Mauthner) **124**, 317.

$C_{23}H_{36}O_8$ Säure aus Pentaerythrit und Cyklohexanoncarbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) **123**, 350.

— 23 III —

$C_{23}H_{22}O_4N_2$ Dibenzoylderivat des o-Benzoylaninophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 43.

— 23 IV —

$C_{23}H_{21}O_2N_2Br$ Dibenzoylderivat d-bromiertes o-Benzoylamino-phenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) **124**, 43.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{30}O_{13}$ Tetraacetylglucoacetosyringon (F. Mauthner) **124**, 315.

— 24 III —

$C_{24}H_{21}O_4N_3$ Guanidino-äthyl-alkohol, Tribenzoat (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) **124**, 166.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{17}O_7N_3$ Acetyl-(α)-Isatol (G. Heller u. A. Siller) **123**, 259.

$C_{26}H_{18}O_2S$ Di-(4-benzoyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 114.

$C_{26}H_{18}O_2Se$ 4,4′-Dibenzoyl-di-phenyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 117.

$C_{26}H_{22}O_2Se$ Di-benzhydrolyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 117.

— 25 IV —

$C_{26}H_{20}O_2N_2S$ Di-(4-benzoyl-diphenyl)-sulfid, Dioxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 114.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{20}O_6S$ Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Benzoylderivat (J. Zehenter u. F. Gosch) **123**, 279.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{24}O_2$ Bis-Chalkon A (Schmp. 124°) (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 40. ~ B (Schmp. 225–226°) 44. ~ C (Schmp. 178 bis 179°) 46. ~ D (Schmp. 195°) 47.

— 30 III —

$C_{30}H_{22}O_2S$ Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 111.

$C_{30}H_{22}O_2Se$ 4,4′-Di-chalkon-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 121.

$C_{30}H_{26}O_2N_2$ Bis-Chalkon A, Dioxim (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 41.

— 30 IV —

$C_{30}H_{22}O_2SBr_4$ Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid, Tetrabromderivat) (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 112.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{22}O_7$ Di-(piperonal-acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 123.

$C_{32}H_{28}O_2$ Bis-p′-Methylchalkon D, C, B, A (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 50, 51, 53.

— 32 III —

$C_{32}H_{22}O_6S$ Di (4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus; E. Reis u. W. Schommer) **124**, 112.

$C_{32}H_{22}O_6Se$ 4,4′-Di-(3,4—3,4-di-methylendioxy-chalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 122.

$C_{32}H_{26}O_4S$ Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 112.

$C_{32}H_{26}O_4Se$ 4,4′-Di-(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 121.

$C_{32}H_{30}O_2N_6$ Bis-Chalkon-disemicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) **123**, 41.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{26}O_3$ Di-(cinnamal-acetyl-phenyloxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus E. Reis u. W. Schommer) **124**, 122.

— 34 III —

$C_{34}H_{26}O_2S$ Di-(4-cinnamlacetylphenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E Reis u W. Schommer) **124**, 113.

$C_{34}H_{26}O_2Se$ Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 122.

$C_{34}H_{34}O_4N_4$ Benzoylaminophenyl-γ-propylamin, Ureid (L. J. Kanewskaja) **124**, 40.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{26}O_5$ Di-benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 123.

$C_{38}H_{60}O_3$ Pal Euphorbon Nr. 1 (J. A. Müller) **123**, 155.

— 38 III —

$C_{38}H_{28}O_5N_2$ Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd, Di-oxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 124.

$C_{38}H_{28}SCl_2$ 4,4′-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 115.

$C_{38}H_{28}Cl_2Se$ 4,4′-(diphenyl-chlormethyl)-diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) **124**, 118.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung

Seine thermodynamische Begründung und Erweiterung auf mehrere flüssige Phasen

Von

Dr. phil., Dr. ing. e. h., Richard Lorenz

o. ö. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie, Frankfurt a. M.

X, 176 Seiten mit 13 Figuren im Text. 1927. gr. 8°.
Rm. 12.50, geb. Rm. 14.50

Das Werk bringt nach einer historischen Abhandlung über das klassische Massenwirkungsgesetz die Ergebnisse der thermodynamischen Arbeiten, die den Verfasser zu einer Erweiterung dieses Gesetzes auf heterogene flüssige Systeme geführt haben. Die Formeln des erweiterten Gesetzes werden eingehend abgeleitet und an zahlreichen Ergebnissen des Experimentes geprüft.

Diese Arbeiten weisen einen Weg zu einer rationellen Entfaltung einer Chemie kondensierter Systeme, in erster Linie des schmelzflüssigen Zustandes. Sie rollen das vermutlich älteste chemisch-technische Problem in neuer Form auf: Die Beziehung zwischen einer Schmelze und ihrer Schlacke.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

Physikalische Chemie der Silikate

Von

Prof. Dr. Wilhelm Eitel

Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Silikat-Forschung, Berlin-Dahlem

XII, 552 Seiten mit 459 Abb. im Text und 1 Tafel. 1929. gr. 8°
Rm. 60.—, geb. Rm. 63.—

Keramische Rundschau: Das groß angelegte Buch trägt mit ungeheurem Fleiß und in erfolgreichster Weise alle Einzel-Beobachtungen und Studien zusammen, die eine tiefere wissenschaftliche Durchdringung des gesamten Gebietes der Chemie und Physik der Silikate ermöglichen werden, wenn die auch heute noch vorhandenen Lücken unserer Erkenntnis mit Wissen ausgefüllt sind. Daher gibt Eitel mit dem Buche nicht nur eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Silikat-Forschung, sondern er selbst bezeichnet es auch als das zukünftige Forschungs-Programm: das große Arbeitsprogramm des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikat-Forschung. Dr. Paul Singer.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG